Über den Aufbau von jungen, hochverholzten Materialien.

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Johannes Pfirschke

aus Breslau.

Referent:
Prof. Dr. W. Hückel.

Korreferent:
Doz. Dr. W. Voss.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 1936.

Breslau 1938

Druck: Handelsdruckerei C. Trute, Quakenbrück.

43583

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Theoretischer Teil.

Morphologische Untersuchung. 1
Zusammensetzung der Samenschalen. 2
Ueber Beziehungen zwischen Cellulose und Begleitstoffen. 5
Ueber leicht lösliches Xylan. 10
Semi-Mikroverfahren zur volumetrischen Bestimmung von Uronsäure. 13
Versuche zur Darstellung von 1-Methyl-glucuronsäure-methylester aus Glycyrrhizinsäure. 15

II. Versuchsteil.

Teil A.

1. Methodik der morphologischen Untersuchung. . . . 17
2. Analytisches zur Zusammensetzung der Schalenmaterialien. 17
   a) Kirschkernschalen. 17
   b) Walnußschalen. 21
3. Skelettsubstanzen. 24
   a) Herstellung weiterer Skelettsubstanzen. 24
   b) Analytische Untersuchung. 26
   c) Identifizierung von Cellulose und Xylan. . . . 35
4. Leicht lösliches Xylan. 37
   a) Herstellung verschiedener leicht löslicher Xylane. . 37
   b) Analytische Untersuchung. 38
   c) Untersuchung auf Einheitlichkeit. 39
   d) Spaltung mit methanolischer Salzsäure. 39

Teil B.

Uronsäurebestimmungsmethode. 41

Teil C.

Versuche zur Gewinnung von Glucuronsäure für Vergleichszwecke. 43

1. Darstellung des 1-Methyl-diuronsäure-dimethylesters und der freien 1-Methyldiuronsäure. 43

2. Darstellung der monomeren Uronsäure. 46

Zusammenfassung. 49

I. Theoretischer Teil.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung und dem Studium von verholzten Materialien. Zu dieser Untersuchung wurden die Schalen von Walnüssen, sowie die Schalen der Kerne von Pflaumen und Kirschen benutzt.

Die Benutzung dieser Materialien gegenüber Stammhölzern erscheint von vornherein günstiger, da die Verholzung im Verlaufe weniger Monate stattfindet. Darüber hinaus hat die analytische Untersuchung des Schalenmaterials erbracht, daß die 3 wichtigen Holzkomponenten (Pentosan, Lignin, Cellulose) sich in annähernd gleichen Mengen vorfinden. Bei den Stammhölzern dagegen überwiegt stets die Cellulose.

Morphologische Untersuchung.

Ein weiteres günstiges Moment ergab die morphologische Untersuchung der Schalenmaterialien unter Heranziehung eines Stammholzes zum Vergleich (Kirsche).

Die Abbildung 1 zeigt einen Querschnitt durch das Stammholz der Kirsche. Der uneinheitliche Aufbau eines Stammholzes und die verschiedenen, sich am Aufbau beteiligenden Bauelemente, neben Faserzellen als Grundgewebe noch Leitgefäße, Markstrahlzellen usw., ist deutlich erkennbar.

Aus den Abbildungen 2 und 3, die Dünnschnitte der Samenschalen von Pflaumen und Kirschen in 200f. Vergrößerung zeigen, ist dagegen der einheitliche Aufbau dieser Schalen aus annähernd isodiametrischen Steinzellen zu erkennen.

Ergebnisse, die daher an Zellstoffen von Stammhölzern bezw. auch an ihnen selbst erhalten werden, sind somit immer Mittelwerte aus denen für die einzelnen Zellarten. Von solchen Überlegungen ausgehend, hat M. Lüdtke[1] Zellstoffe von Bambus und Rotbuche

[1] Biochem. Ztschrft. **268**, 372 (1934).

untersucht. Diese Zellstoffe hat Lüdtke durch ein Siebverfahren in einen Faser- und einen Parenchymanteil getrennt. Für die getrennten Fraktionen ermittelt Lüdtke verschiedene analytische Daten. Aufgrund dieser Ergebnisse glaubt er Befunde, die E. Schmidt an der Skelettsubstanz der Rotbuche gemacht hat und die weiter unten noch diskutiert werden, ablehnen zu müssen.

Für die hier untersuchten Materialien entfallen aber wegen ihrer Einheitlichkeit solche Überlegungen von vornherein.

Auf eine von diesem einheitlichen Aufbau scheinbar abweichende Besonderheit, die an den Schalen von Kirschen und Pflaumen gefunden wurde, die aber sicher für alle derartige Kernschalen gilt, soll noch hingewiesen werden.

Die Abbildung 4 zeigt einen Schnitt durch die Schale von Pflaumen, der von der Innenseite der Schale her parallel zur großen Achse vorgenommen wurde. Die Abbildung läßt erkennen, daß dicht unter der Oberfläche der Innenseite der Schale die runden Steinzellen an einer scharfen Grenze aufhören und sich hieran eine Schicht langgestreckter Zellen anschließt. Trotzdem diese Zellen faserartig gebaut sind, handelt es sich doch offenbar um Steinzellen, die nur deshalb eine Streckung erfahren haben, um durch eine Lamellierung die glatte Innenschicht der Kerne aufbauen zu können.

Abbildung 5, bei der ein Schnitt parallel zur Innenfläche geführt wurde, zeigt diese Faser- oder Lamellenstruktur noch einmal deutlich. Diese Zellen sind wegen des Verhältnisses von Wandstärke zum Zellumen ebenfalls zu den Steinzellen zu rechnen. Sie unterbrechen die Einheitlichkeit des Aufbaues nicht, und da sie mengenmäßig nur sehr gering sind, kommt ihnen größere Bedeutung nicht zu.

Abbildung 6 zeigt die isolierten Steinzellen von Pflaumenschalen, die man erhält, wenn man die unzerkleinerten Schalen nach E. Schmidt mit Chlordioxyd aufschließt (das Verfahren wird später erläutert). Aus den Abbildungen kann direkt die Größe der Zellen abgelesen werden. Der Durchmesser schwankt ungefähr zwischen 0,04 und 0,08 mm. Die faserartigen Zellen erreichen bei einem Durchmesser von nur ungefähr 0,02 mm eine Länge von 0,3—0,4 mm.

Zusammensetzung der Samenschalen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurde das Schalenmaterial den im Versuchsteil näher beschriebenen Bestimmungsmethoden unterworfen. Das Lignin wurde nach Willstätter und Zechmeister [2] bestimmt. Diese Methode liefert ein praktisch pentosanfreies Lignin.

---

[2] B **46**, 2401 (1913).

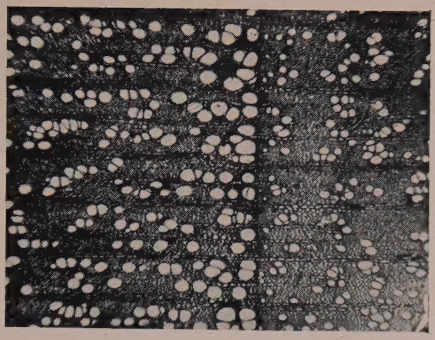


Fig. 1 (20-fach).

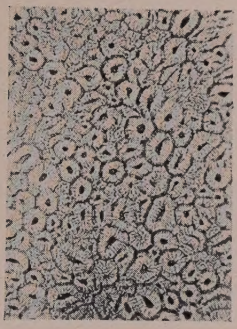


Fig. 2 (100-fach).

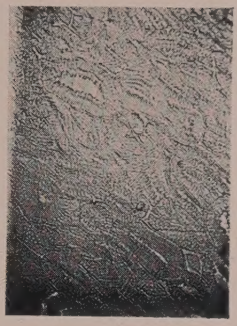


Fig. 3 (100-fach).

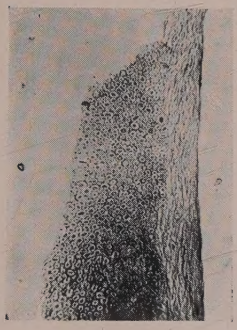


Fig. 4 (20-fach).

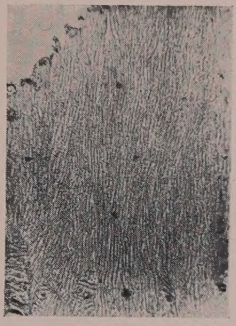


Fig. 5 (20-fach).

Fig. 6.

Erhalten wurde für die

	Walnüsse	Kirschen
	1. 33,50 %;	1. 34,84 %;
	2. 32,83 %;	2. 33,34 %;
Mittel:	33,16 %;	34,09 %;

Eine wichtige Kennziffer für verholzte Materialien bildet der Methoxylgehalt, wobei mit verschiedenartig gebundenem Methoxyl zu rechnen ist. Der größte Teil ist ätherartig gebunden, ein geringerer esterartig und daher alkalisch abspaltbar. Ordnet man das gesamte Methoxyl dem Lignin zu, dann müßte der Gehalt an Lignin und der Methoxylgehalt des isolierten Lignins mit dem Methoxylgehalt der Ausgangssubstanz in Übereinstimmung zu bringen sein. Das isolierte Lignin zeigt aber immer einen geringeren Methoxylgehalt. Diese Discrepanz läßt sich so erklären, daß ein Teil des Methoxyls leichter abspaltbar ist und daher schon bei der Darstellung des Lignins mit hochkonzentrierter Salzsäure abgespalten wurde. Man kann aber auch die Annahme machen, daß der am isolierten Lignin gefundene Methoxylgehalt dem des nativen Lignins entspricht. Dann muß sich aus dem Methoxylgehalt des Ausgangsmaterials und dem des isolierten Lignins der Ligningehalt berechnen lassen.

Die Methoxylbestimmung ergab im Mittel:

	f. d. Walnüsse	f. d. Kirschkerne
im Ausgangsmaterial	6,69 %;	6,61 %;
im Lignin	15,28 %;	17,15 %;

Berechnet man mit diesen Zahlen den Ligningehalt, dann erhält man:

für die Walnüsse: $\frac{6{,}69 \times 100}{15{,}28} = 43{,}8$ % Lignin;

für die Kirschkerne: $\frac{6{,}61 \times 100}{17{,}15} = 38{,}6$ % Lignin.

Die berechneten Ligningehalte sind also bedeutend höher als die tatsächlich gefundenen. Durch Isolierung von Lignin nach einer schonenderen Methode, beispielsweise nach Freudenberg durch Herauslösen der Cellulose und polysaccharidischen Begleitstoffe durch Kupferoxyd-Ammoniak, könnten Vergleichswerte für den Methoxylgehalt des Lignins erhalten werden, die vielleicht zu einer Klärung beitragen würden.

Das esterartig gebundene Methoxyl wird durch die Methode nach von Fellenberg durch alkalische Verseifung ermittelt und auf Methylalkohol berechnet. Die Menge des so ermittelten Methoxyls

ist sehr gering, sodaß sie bei Ermittlung des Gesamtmethoxylgehaltes unberücksichtigt bleiben kann.

Es enthalten::

Kirschen: 0,099 % CH_3OH;
Walnüsse: 0,091 % CH_3OH.

Nach den Untersuchungen von Ehrlich und Schubert[3] sind die Pektine aufgebaut aus Galakturonsäure, Arabinose, Galaktose, Essigsäure und esterartig gebundenem Methylalkohol. Der gefundene alkalisch abspaltbare Methylalkoholgehalt könnte daher auf ähnlich gebaute Substanzen zurückzuführen sein, zumal da diese Materialien auch Uronsäure enthalten, die, wie weiter unten dargelegt wird, auch in Substanz isoliert wurde. Doch ist hier das Verhältnis Methylalkohol zu Uronsäure erheblich geringer als es Ehrlich für Pektin gefunden hat.

Die Bestimmung der Acetylgruppen wurde bei den Walnüssen nach der Methode von Kögl und Postowski[4] (also alkalische Verseifung) bei den Kirschkernen nach der Methode von Freudenberg und Weber[5] (also saure Verseifung) vorgenommen.

Die erste Methode wurde deshalb verlassen, da sich gezeigt hatte, daß die alkalische Verseifung einen Mehrgehalt von Acetyl anzeigt, der sicher nicht auf schon vorgebildete Acetylgruppen zurückgeht. Denn eine Reihe reiner acetylfreier Substanzen nach der Methode von Kögl und Postowski behandelt, täuschte hierbei einen Acetylgehalt vor. Die erhaltenen Werte finden sich in der folgenden Tabelle:

Arabinose:	E 23,64 mg;	1,18 ccm n/10 NaOH;	4,31 % CH_3CO;
Cellulose:	E 23,01 mg;	0,12 ccm n/10 NaOH;	0,44 % CH_3CO;
Glucose:	E 22,82 mg;	1,32 ccm n/10 NaOH;	4,97 % CH_3CO;
Fruktose:	E 20,48 mg;	2,15 ccm n/10 NaOH;	9,04 % CH_3CO;

Die Pentosanbestimmungen wurden nach der Standardmethode von Krüger-Tollens[6] durchgeführt. Zur Bestimmung des übergegangenen Furfurols wurde Phloroglucin bezw. Barbitursäure benutzt. Die Barbitursäurewerte liegen stets niedriger als die Phloroglucinwerte. Dies rührt daher, daß bei der Salzsäuredestillation auch mit der Bildung von Oxymethylfurfurol zu rechnen ist. Dieses Oxymethylfurfurol bildet mit Phloroglucin gleichfalls ein Kondensationsprodukt, während Barbitursäure nur Furfurol fällt. Die Fällung mit Barbitursäure liefert daher direkt die nur auf Pentosan oder Xylan beziehbaren Werte.

---

[3] B 62, 1974 (1929).

[4] A 444, 34 (1924).

[5] Ztschrft. f. angew. Ch. 38, 280 (1925).

[6] van der Haar: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren.

Die gefundenen Pentosanwerte müssen als Rohpentosanwerte bezeichnet werden, da die im untersuchten Material noch enthaltenen Uronsäuren gleichfalls Furfurol bilden. Da nach neueren Ergebnissen[7] zwischen erhaltener Furfurolmenge und Uronsäureanhydrid keine genauen stöchiometrischen Beziehungen vorliegen, soll von einer rechnerischen Bewertung dieser Furfurolmengen abgesehen werden. Zum Schluß wird eine Übersicht über die erhaltenen Mengen Rohpentosan, Lignin und Cellulose gegeben. Zum Vergleich wird Stammholz von Fichte und Buche nach Schwalbe und Becker[8] herangezogen.

	Kirsche	Walnuß	Rotbuche	Fichte
Cellulose	30,0	33,4	53,5	57,8
Rohpentosan	29,8	28,9	24,9	11,3
Lignin	35,1	33,4	22,5	28,3

Über Beziehungen zwischen Cellulose und Begleitstoffen.

Die festgestellte morphologische Einheitlichkeit des Materials und das günstige Mengenverhältnis der Komponenten veranlassen dazu, der Frage nach der Beziehung der einzelnen Holzkomponenten zueinander, einer Hauptfrage der Holzforschung, besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Nach einer von Payen begründeten Anschauung, die im Laufe der Zeit mehr und mehr ausgebaut wurde[9], sind die Bestandteile der verholzten Materialien vollkommen selbständig. Die einzelnen Komponenten sollen sich lediglich mechanisch durchdringen (Inkorporationstheorie). Daneben hat man aber schon immer eine chem. Verknüpfung der einzelnen Bestandteile in Betracht gezogen (Tollens 1892). In erster Linie hat man dabei an eine esterartige Bindung gedacht (Estertheorie).

Überzeugende Beweise für die eine oder andere Anschauung sind noch nicht erbracht worden. Die Schwankungen der Zusammensetzung der Stammhölzer nach Menge und Art der einzelnen Bestandteile ergeben kein einheitliches Bild.

E. Schmidt[10] hat die Einwirkung wässriger Chlordioxydlösung auf Buchenholz untersucht. Hierbei hat er festgestellt, daß durch eine

---

[7] F. W. Norris u. C. E. Resch, Bioch. J. **29**, 1590 (1935).
[8] Ztschrft. f. angew. Ch. **32**, 229 (1919).
[9] König u. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran. Wislicenus, Cell. Ch. 45 (1925),
K. Hess, Die Chemie der Cellulose, S. 35.
K. Hess, A **466**, 64 (1929).
[10] B **54**, 1863 (1921) u. B **60**, 505 (1927).

wechselseitige Behandlung von Holz mit wässriger Chlordioxydlösung (0,25 %) und wässrigen Lösungen alkalisch reagierender Salze oder Substanzen (Natriumsulfit, Natriumcarbonat, Pyridin) die inkrustierenden Teile des Holzes (in erster Linie ist dabei an den sogenannten Ligninanteil zu denken) oxydiert, und durch die alkalische Behandlung gelöst werden. Man erhält nach diesem Verfahren (Zweistufenverfahren) schließlich ein inkrustenfreies Material, sogenannte Skelettsubstanz, die aus Cellulose und bestimmten ebenfalls Chlordioxyd resistenten Begleitstoffen besteht. Die Vollständigkeit des Aufschlusses ist daran erkenntlich, daß bei einer weiteren Chlordioxydeinwirkung kein Chlordioxyd mehr verbraucht wird. Um die Nachteile, die im wesentlichen bei einer wiederholten Behandlung mit alkalisch reagierenden Salzen durch die Alkalilöslichkeit eines Anteiles der Skelettsubstanz hervorgerufen werden, zu vermeiden, hat E. Schmidt[11] ein weiteres Verfahren ausgearbeitet, bei dem der Chlordioxydlösung Pyridin zugesetzt wird, wobei oxydativer Angriff und Lösung der Inkrusten gleichzeitig erfolgt. (Einstufenverfahren).

Für die Skelettsubstanz der Rotbuche hat E. Schmidt einen übersichtlichen Aufbau gefunden. Hieran beteiligen sich carboxyl- und acetylhaltige Substanzen, Xylan und Cellulose.

Schmidt hat die Skelettsubstanz mit Natronlauge steigender Konzentration behandelt und den Gewichtsverlust ermittelt. Dieser erweist sich als konstant bei Behandlung mit Natronlauge der Konzentration von 0,04—0,2 %. Steigt die Konzentration der Natronlauge, dann wächst das Lösungsvermögen und wird zwischen 3 und 7 % erneut konstant.

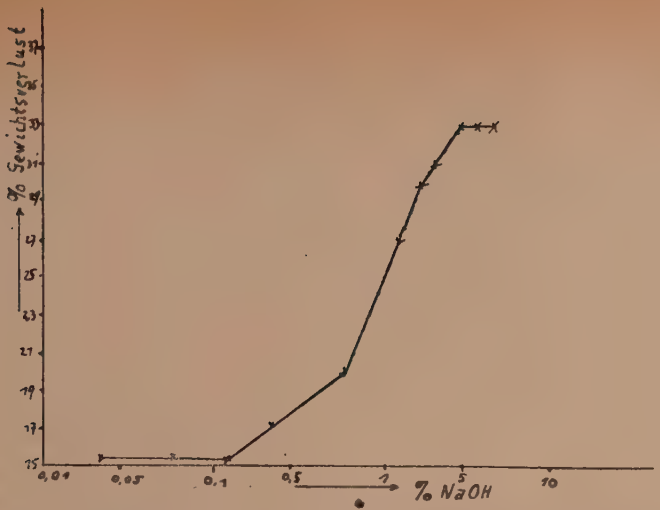
Die Natronlauge von 3—7 % erhält einen Zusatz von Kochsalz. Dieser Zusatz hat die Aufgabe, das Mitlösen gewisser Celluloseanteile zu unterdrücken. Das Lösungsvermögen gegenüber Xylan wird dadurch nicht geändert (E. Schmidt, Cell. Ch. 57 (1930)).

Den von 0,2 % ig. Natronlauge gelösten Anteil bezeichnet Schmidt als leicht lösliches Xylan, den von 3 % ig. Natronlauge unter Zusatz von 3 % Kochsalz als schwer lösliches Xylan (im Folgenden stets als l. l. bezw. s. l. Xylan bezeichnet). Eigene Beobachtungen haben ergeben, daß der in 0,2 % ig. Natronlauge lösliche Anteil auch durch Auskochen der Skelettsubstanz mit reinem Wasser entfernt werden kann.

Zur besseren Übersicht wird im Folgenden eine Kurve, die E. Schmidt[12] für die Buchenholzskelettsubstanz veröffentlicht hat, wiedergegeben.

---

[11] Cell. Ch. 201, (1931).
[12] Cell. Ch. 56, (1930).



Der Maßstab der Kurve auf der Abcisse ist von den Konzentr. 0,1 % u. 1 % an je um das Zehnfache verkürzt.

In der Skelettsubstanz der Rotbuche steht, wie Schmidt zeigen konnte, das s. l. Xylan zur Cellulose in einem konstanten ganzzahligen Molverhältnis von 1 : 3, gleichgültig, ob die Skelettsubstanz nach dem Einstufen- oder Zweistufenverfahren dargestellt wird. Später ist von E. Schmidt noch festgestellt worden, daß die Acetylmenge der Skelettsubstanz, nach Freudenberg-Weber bestimmt, gleichfalls in einem ganzzahligen Molverhältnis zum s. l. Xylan und zur Cellulose steht. Dann muß aber die Skelettsubstanz nach dem Einstufenverfahren hergestellt sein, da beim Zweistufenverfahren durch die stark alkalische Nachbehandlung eine Acetylabspaltung eintritt. Nach Schmidt enthält die Skelettsubstanz der Rotbuche Acetyl, s. l. Xylan und Cellulose im Molverhältnis von 1 : 1 : 3.

Die Befunde von Schmidt konnten von Runkel und Lange [13] an einer von ihnen dargestellten Skelettsubstanz aus Rotbuche ausgehend von Hackspänen bestätigt werden. Schmidt verwendet dagegen ein mehlfeines Produkt.

Ein derartiger Befund könnte als eine experimentelle Stütze für die Annahme chem. Bindungskräfte zwischen einzelnen Komponenten der Holzsubstanz angesehen werden. An anderen Stammhölzern sind solche ganzzahlige Molverhältnisse bisher noch nicht gefunden worden.

Das Vorliegen von stöchiometrischen Verhältnissen zwischen 2 wichtigen Bestandteilen der verholzten Zellwand muß als höchst bedeutsam für die Entwicklung sicherer Anschauungen über das Verholzungsproblem angesehen werden. Eine Sicherung der Befunde von E. Schmidt auf breiterer Basis scheint daher notwendig.

[13] Cell. Ch. 185, (1931).

Nach den bisherigen Darlegungen über den Aufbau und die Zusammensetzung der Schalenmaterialien kann dieses Material auch dafür als geeignet angesehen werden. Die Skelettsubstanzen aus Kirschkernen und Walnüssen wurden daher auf ganzzahlige Molverhältnisse zwischen Acetyl, s. l. Xylan und Cellulose geprüft, und wegen der Wichtigkeit dieser Frage hierzu noch eine Reihe weiterer Skelettsubstanzen herangezogen.

Zur Ermittlung des Molverhältnisses von Acetyl : s. l. Xylan : Cellulose werden die im Versuchsteil angegebenen Prozentzahlen durch die Molgewichte (Acetyl 43, Xyloseanhydrid 132, Glucoseanhydrid 162) dividiert und die so gefundenen Werte ins Verhältnis gesetzt. Zur Berechnung können folgende Formeln dienen:

$$\frac{\%\text{ Acetyl} \times 132;}{\%\text{ s. l. Xylan} \times 43;} \qquad \frac{\%\text{ Cellulose} \times 132;}{\%\text{ s. l. Xylan} \times 162;}$$

Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengefaßt. In der ersten Reihe befinden sich jeweils die Werte, die erhalten werden aus dem Gewichtsverlust der Skelettsubstanz bei Behandlung mit 0,2 % NaOH und 5 % NaOH + 3 % NaCl. In der 2. Reihe befinden sich die Werte, denen die Ergebnisse zugrunde gelegt sind, die man erhält, wenn man den bei Behandlung mit 2%ig. Natronlauge erhaltenen Rückstand, der aus s. l. Xylan und Cellulose besteht, anschließend mit 5 % NaOH + 3 % NaCl behandelt. Bei den zweiten Werten ist also der Gehalt an s. l. Xylan direkt bestimmt, während man ihn bei den ersten Werten als Differenz vom Gesamtxylan und l. l. Xylan erhält. Zur Aufstellung der Beziehung Acetyl : s. l. Xylan : Cellulose können nur die Werte der ersten Reihe dienen, die der zweiten Reihe geben nur das Verhätnis s. l. Xylan : Cellulose. Der Tabelle sind jeweils die Mittelwerte der im Versuchsteil angegebenen Zahlen zugrunde gelegt.

Skelettsubstanz aus	% Acetyl	% s. l. Xyl.	% Cell.	Molverhältnis
schlesischen Pflaumenschalen, gepulvert mit E 13 extrahiert	7,12	18,20	45,79	1,201 : 1 : 2,050
		28,43	71,57	1 : 2,051
kalifornischen Pflaumenschalen, unzerkleinert, mit E 13 extrahiert	4,74	16,10	58,86	0,904 : 1 : 2,979
		21,14	78,86	1 : 3,040
Lothkirschen, gepulvert, mit E 13 extrahiert	5,21	14,87	52,86	1,076 : 1 : 2,897
		22,36	77,64	1 : 2,829
Sauerkirschen, unzerkleinert, mit E 13 extrahiert	5,50	14,70	55,36	1,149 : 1 : 3,069
		21,81	78,19	1 : 2,921

Bei Pflaumen- und Kirschkernschalen konnte also ein ganzzahliges Molverhältnis zwischen Acetyl, s. l. Xylan und Cellulose gefunden werden. Die Acetylwerte streuen jeweils etwas stärker, was auf die ziemlich große Fehlergrenze der Bestimmungsmethode zurückzuführen ist. Gleichgültig ist es, ob man das Ausgangsmaterial pulvert, oder ob man von unzerkleinerten Schalen ausgeht. Auffallend ist die Tatsache, daß bei kalifornischen Pflaumenschalen das Verhältnis 1 : 1 : 3, bei schlesischen Pflaumenschalen 1 : 1 : 2 gefunden wurde.

In den Skelettsubstanzen aus Walnußschalen konnte eine ganzzahlige Beziehung nicht aufgefunden werden. (Folgende Tabelle):

Skelettsubstanz aus	% Acetyl	% s. l. Xyl.	% Cell.	Molverhältnis
rheinischen Walnüssen mit Aether, Alkohol, Wasser u. 2%ig. NH_3	1,74	29,53	61,09	0,181 : 1 : 1,686
		31,73	68,27	1 : 1,753
rheinischen Walnüssen mit E 13 extrahiert	4,77	20,07	49,61	0,730 : 1 : 2,014
		25,98	74,02	1 : 2,322
rheinischen Walnüssen nicht extrahiert	5,72	18,60	51,57	0,944 : 1 : 2,259
		25,85	74,15	1 : 2,337
Kalifornischen Walnüssen mit E. 13 extrahiert	3,68	18,93	61,06	0,597 : 1 : 2,628
		21,89	78,11	1 : 2,907

Besonders auffallend sind die Werte der ersten Reihe, bei denen das Schalenmaterial mit 2%ig. Ammoniak extrahiert war. Diese Werte fallen überhaupt heraus. Die Erniedrigung des Acetylgehaltes ist besonders bemerkenswert. Daraus geht hervor, daß eine alkalische Vorbehandlung eines Holzes unbedingt unterbleiben muß, wenn es später zu Feststellungen in der erwähnten Richtung benutzt werden soll. Die Extraktion mit E 13 ist dagegen ohne Einfluß und wird zweckmäßigerweise vorher vorgenommen, um harzige Bestandteile zu entfernen.

Zur Feststellung, ob der Gewichtsverlust, der durch Behandlung mit Natronlauge der Konzentrationen von 0,2 % und 5 % NaOH + 3 % NaCl allein auf einen Verlust von Xylan zurückzuführen ist, wurden von den unbehandelten Skelettsubstanzen sowie den bei Behandlung mit 0,2 % NaOH erhaltenen Rückständen Pentosanbestimmungen ausgeführt. In der folgenden Tabelle werden diese Werte mit den Gewichtsverlusten, die bei Behandlung mit Natronlauge auftreten, verglichen.

Skelettsubstanz aus	% Gew. Verl. d. Skel. S. mit 5% NaOH + 3% NaCl = Gesamtxylan	% Pentosangehalt der Skelettsub. berechnet als Xylan	% Gewichtsverlust des Rückstandes bei Behandl. mit 5 % NaOH + 3 % NaCl = s. l. Xylan	% Pentosangehalt des Rückstandes berechnet als Xylan
Rhein. Waln. m. Aether, Alkohol, Wasser und 2%ig. NH_3 extrahiert	38,91	37,73	31,73	34,94
Rheinische Walnüsse mit E 13 extrahiert	50,39	34,57	25,98	27,90
Rheinische Walnüsse nicht extrahiert	48,43	34,82	25,85	27,36
Kalif. Waln. mit E 13 extrahiert	38,94	29,37	21,89	23,13
Schlesische Pflaumen Sch. m. E 13 extrahiert	54,21	37,15	28,43	31,91
Kalif. Pflaumensch. m. E 13 extrahiert	41,14	30,67	21,14	23,92
Sauerkirschen mit E 13 extrahiert	44.64	31,58	21,81	21,79

Der durch Behandeln der Skelettsubstanzen mit 5 % NaOH + 3 % NaCl entfernte Anteil enthält somit außer Xylan noch andere Bestandteile, denn die Pentosanbestimmung liefert stets erheblich niedrigere Werte. Eine Ausnahme macht lediglich das in der ersten Zeile genannte Material. Hierbei muß aber in Betracht gezogen werden, daß das Schalenmaterial in fein gepulverter Form vorher erschöpfend mit Wasser und 2%ig. Ammoniak behandelt war. Bei dieser Behandlung werden gerade Nichtxylananteile wie Uronoide, die gleichfalls Furfurol bilden, vorwiegend entfernt.

Der Rückstand, der bei Behandlung der Skelettsubstanz mit 0,2%ig. Natronlauge anfällt, zeigt im Gegensatz dagegen einen Pentosangehalt, der in allen Fällen höher ist, als die bei Behandlung mit 5 % NaOH + 3 % NaCl gefundene s. l. Xylanmenge. Dieser Mehrgehalt entstammt wahrscheinlich der Cellulose. E. Schmidt[14] konnte zeigen, daß xylanfreie Cellulose bei der Pentosanbestimmung einen Xylangehalt von ungefähr 3 % vortäuscht.

Über leicht lösliches Xylan.

Bei dem hohen Gehalt der Samenschalen an Xylan und dem Fehlen anderer polysaccharidischer Begleitstoffe in der Skelettsub-

[14] Cell. Ch. 66 (1930).

stanz (nach E. Schmidt) erscheinen diese Materialien besonders geeignet, der Frage nach der Natur des „Xylans" oder der „Xylane" näher zu treten. Xylanhaltige Begleitstoffe der Cellulose, vielfach auch in der Literatur unter der Gruppenbezeichnung Hemicellulose angeführt, haben zweifellos eine große Bedeutung. Die besondere Schwierigkeit bei der Untersuchung dieser Hemicellulosen liegt darin, daß eindeutige Methoden zur Bestimmung der Einheitlichkeit oder Reinheit nicht bekannt sind. So findet man Angaben, daß Hemicellulosen Gemische darstellen aus einheitlichen Xylan und einheitlichen Araban (Gemisch), aber auch Verbindungen werden diskutiert wie z. B. ein einheitliches Galakto-Araban (Mischtyp).

Von E. Schmidt ist eine Unterscheidung der in der Skelettsubstanz der Rotbuche enthaltenen Hemicellulosen in l. l. und s. l. Xylan nur aufgrund der verschiedenen Alkalilöslichkeit erfolgt. Eine nähere Untersuchung der verschiedenen Xylane in Substanz wurde noch nicht durchgeführt. E. Schmidt [15] erwähnt nur, daß im l. l. Xylan außer Xylan eine polymere Säure (Uronsäureanhydride) enthalten ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde aus verschiedenen Skelettsubstanzen l. l. Xylan in Substanz isoliert und analytisch und präparativ untersucht. Die analytische Untersuchung erstreckte sich auf die Ermittlung des Xylangehaltes (mit 12%ig. Salzsäure) und des Uronsäuregehaltes, der nach einer neuen weiter unten beschriebenen Methode bestimmt wurde. Desgleichen wurden die Drehwerte in 2%ig. Natrolauge bestimmt.

Die Bestimmungen ergaben:

l. l. Xyl. aus	% Pentosan	% Uronsäure-Lakton	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
Rotbuche	79,80	23,0	— 54,7
Sauerkirschen	84,61	23,4	— 66,1
Walnüssen	82,63	21,1	— 62,4
Pflaumenschalen	74,54	25,2	— 64,3

Aufgrund dieser Ergebnisse können die verschiedenen l. l. Xylane nicht als identisch bezeichnet werden.

Zur Untersuchung auf Einheitlichkeit im Sinne der oben gestellten Alternative „Mischtyp" oder „Gemisch" wurde das l. l. Xylan aus Sauerkirschen in Natronlauge gelöst und mit Fehling-Lösung als Kupferkomplexverbindung ausgefällt. Das erzielte Xylan hatte folgende analytische Daten:

[15] Cell. Ch. 50 (1930).

86,90 % Xylan; 21,3 % Uronsäurelakton;

$$[\alpha]_D^{20^0} = -80{,}0^0;$$

Das Ausgangspräparat:

84,61 % Xylan; 23,4 % Uronsäurelakton;

$$[\alpha]_D^{20^0} = -66{,}1^0.$$

Die analytischen Daten des umgefällten Präparates weichen von denen der Ausgangssubstanz ab. Zwar sind die Unterschiede nicht bedeutend, aber die Abnahme der carboxylhaltigen Substanzen und die Zunahme von Pentosan ist deutlich erkennbar. Durch weitere systematische Untersuchungen wäre diese Frage noch zu klären.

In der neueren Literatur spielen Uronsäuren[16] als Bausteine von Polysacchariden eine größere Rolle. Man kann aber nicht sagen, daß der Nachweis immer zweifelsfrei geführt wurde. Teilweise hat man sich mit Kohlensäurebestimmungen nach Lefevre oder positivem Ausfall der Naphtoresorzinreaktion wässriger Hydrolysate begnügt, teilweise konnten aber auch amorphe Calzium- und Bariumsalze erhalten werden. Demgegenüber sollte im vorliegenden Falle die Uronsäure im l. l. Xylan durch Darstellung eines Uronsäurederivates in Substanz möglichst quantitativ gefaßt werden, um die analytischen Daten in dieser Richtung weitgehend zu sichern. Durch Spaltung des l. l. Xylans aus Pflaumenschalen mit 3%ig. methanolischer Salzsäure ist dieses Ziel erreicht worden. Diese Methode der Spaltung ist für derartige Substanzen völlig neu.

Die bisher übliche hydrolytische Spaltung mit Schwefelsäure macht meist ein Arbeiten im Autoklaven notwendig. Unter diesen Bedingungen aber werden die Uronsäuren weitgehend zerstört. Die Galakturonsäure scheint auch hier eine Sonderstellung einzunehmen. In der Literatur findet man daher auch meist die Angabe, daß Uronsäuren nicht gefaßt werden konnten. Uronsäuren, die noch mit einem weiteren Zucker verknüpft sind, sind erhalten worden, aber nur als amorphe Barium- oder Calziumsalze isoliert[17]). Die Ausbeuten sind aber auch dann meist gering. Die im vorliegenden Fall

---

[16] Ehrlich und Schubert, B **62**, 1974 (1929).
C. L. Butler und L. H. Cretcher, Journ. Americ. chem. Soc. **51**, 1519 (1929).
M. Heidelberger u. F. E. Kendall, Journ. biol. Chemistry, **84**, 639 (1929).
J. A. Crowder, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4461 (1930).

[17] M. H. O'Dwyer, Biochem. Journ. **28**, 2116 (1934).
L. Sands und W. Y. Gary, Jurn. biol. Chemistry **101**, 523 (1933),
C. H. Butler und L. H. Cretcher, Biochem. Journ. **26**, 255 (1932).

erstmalig angewandte Alkoholyse besitzt dagegen den großen Vorzug, daß sie bedeutend (ungef. 100mal) rascher[18] als die Hydrolyse verläuft. Sie kann daher bei erheblich niedrigeren Temperaturen (35°—60°) durchgeführt werden, und man hat es in der Hand, die Temperatur jeweils der Empfindlichkeit des Materials anzupassen, ohne mit zu großen Reaktionszeiten rechnen zu müssen. Beim Vorliegen von Uronsäuren kommt noch hinzu, daß neben der Spaltung gleichzeitig eine Veresterung der freien Carboxylgruppen erfolgt, wodurch eine Decarboxylierung verhindert wird. Das neue Verfahren der Alkoholyse liefert daher auch gute Ausbeuten. Es wurde das Bariumsalz einer 1-Methyl-uronsäure erhalten. Die genaue Identifizierung dieser Uronsäure war aber nicht möglich. Nach Abspaltung der Methylgruppe mit Schwefelsäure hinterblieb ein sauer reagierender Syrup, der auf ein Brucinsalz verarbeitet wurde. Ein kristallisiertes Derivat aber fiel nicht an. Das durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Aether erhaltene nicht kristallisierte Produkt erwies sich zur Identifizierung nicht geeignet. Die erhaltenen Analysenwerte stimmen gut auf ein Brucinsalz einer Uronsäure mit 3 Mol Wasser.

Da im l. l. Xylan vor allem mit dem Auftreten von Glucuronsäure zu rechnen ist, mußte der 1-Methyl-Glucuronsäure-methylester als Vergleichssubstanz zur Verfügung stehen. Dieses Derivat der Glucuronsäure ist bis jetzt noch nicht in der Literatur beschrieben, nur das entsprechende Derivat der Galakturonsäure ist bekannt[19]. Da Glucuronsäure bezw. ihr Lakton käuflich nicht zu erhalten war, wurde versucht, durch Alkoholyse des Glycyrrhizins, in dem nach Angaben von Tschirsch und Cederberg[20] die Glucuronsäure enthalten ist, zu diesem Derivat zu gelangen. Diese Versuche, über die weiter unten noch berichtet wird, führten aber zu einem anderen Ergebnis.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es gelungen ist, die Uronsäure im l. l. Xylan in Substanz zu fassen, ihre genaue Identifizierung noch aussteht.

Semi-Mikroverfahren zur volumetrischen Bestimmung von Uronsäure.

Bei der analytischen Untersuchung der l. l. Xylane ergab sich die Notwendigkeit, eine neue Methode zur Bestimmung der Uronsäure auszuarbeiten, bei der man mit Substanzmengen entsprechend

---

[18] Nach Untersuchungen von Voss, Wachs und Heisig, die zur Zeit veröffentlicht werden.

[19] Ehrlich und Guttmann, B. **66**, 220 (1933).

[20] Archiv d. Pharm. **245**, 97 (1907).

30—50 mg Lakton auskommt. Die von Lefevre[21] angegebene Methode benötigt ungefähr 200—300 mg.

Andere Methoden zur Uronsäurebestimmung sind in der Literatur[22] beschrieben, doch weichen sie prinzipiell von der Bestimmungsmethode von Lefevre nicht ab. Die Einwagen sind daher auch nicht geringer.

Die neue Methode, die im Versuchsteil näher beschrieben ist, bestimmt die entwickelte Kohlensäure volumetrisch. Beim Aufbau einer hierfür geeigneten Apparatur war also dieser Gedanke leitend. Die zuerst mit 12 % ig. Salzsäure durchgeführten Versuche führten nicht zu positiven Ergebnissen, da die Löslichkeit der Kohlensäure in 12%ig. Salzsäure ungefähr 1 : 1 ist.

Da eine konz. Zinkchloridlösung als Hydroxosäure[23] stark sauer wirkt, aber eine weit geringere Löslichkeit der Kohlensäure zu erwarten ist, wurde daraufhin eine 20 molare Zinkchloridlösung als Zersetzungsflüssigkeit gewählt. Bei einer Bestimmung der Löslichkeit von reiner Kohlensäure in einer solchen Zinkchloridlösung wurde für $l = 0{,}191$ (19°) ermittelt, ein entgegen den Erwartungen recht hoher Wert. Es mußte daher ein Weg gefunden werden, um eine Rückdiffusion der in der Hitze entbundenen Kohlensäure zu verhindern. Durch Überschichten der Oberfläche mit festem Paraffin, das nach dem Sieden als zusammenhängende Schicht wieder erstarren muß, ist dies möglich. Als günstiger Umstand kommt weiter hinzu, daß sich nicht reine Kohlensäure in der Apparatur befindet, sondern nur Kohlensäure in einer Konzentration von ungefähr 20—30 %. Die im Versuchsteil angegebenen Testanalysen stimmen auf ungefähr 1,5 % mit den berechneten Werten überein. Eine Ausnahme macht aber die Galakturonsäure, bei der die Abweichung größer ist. Es ist aber damit zu rechnen, daß die Vollständigkeit der Zersetzung von der Natur der Uronsäure abhängt. Für die Uronsäurebestimmung von galakturonsäurehaltigem Material gibt Ehrlich[24] an, daß ein 8—10stündiges Erhitzen mit Salzsäure notwendig ist. Auch die hier beschriebene neue Uronsäuremethode liefert für Galakturonsäure bei zu geringen Reaktionszeiten zu geringe Werte.

Ein besonderes Blindvolumen braucht nicht berücksichtigt zu werden. Bei 2 Bestimmungen wurde als Blindvolumen 0,05 und

[21] B **25**, 2569 (1892).

[22] Heidelberger u. Goebel, J. biol. Chem. **70**, 613 (1926), **74**, 613 (1927).
Nanji, Paton u. Ling, J. Soc Chem. Ind. **44**, 253 T (1925).
Dickson, Otterson and Link, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 775 (1930).

[23] De Vries, Chem. Weekbl. **12**, 1000 (1916).
H. Meerwein, A **455**, 227 (1927).

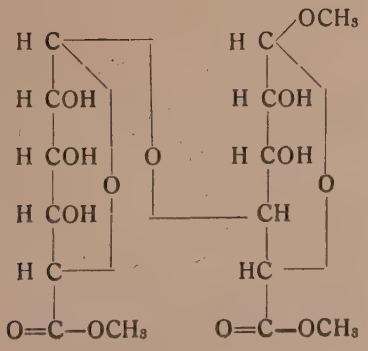
[24] B **62**, 1974 (1929).

0,07 ccm erhalten. Diese Mengen können vernachlässigt werden. Die erhaltene Volumenzunahme ist daher sofort die erhaltene Kohlensäuremenge. Diese Menge wird auf 0° und trockenes Gas reduziert und daraus die Menge Lakton berechnet.

Beim Aufbau des Apparates ist vor allem darauf zu achten, daß das schädliche Volumen möglichst klein gehalten wird, da nur dann genaue Resultate zu erhalten sind. Dieser Vermeidung des toten Raumes dient der im Kühler vorgesehene Hohlkörper. Mit dieser Apparatur wurden erstmalig die l. l. Xylane untersucht.

Versuche zur Darstellung von 1-Methyl-glucuronsäure-methylester aus Glycyrrhizinsäure.

Zur beabsichtigten Gewinnung des 1-Methyl-glucuronsäure-methylesters wurde die Alkoholyse auf das Ammonsalz der Glycyrrhizinsäure angewandt. Entgegen den Erwartungen wurde jedoch ein 1-Methyl-diuronsäure-dimethylester gefaßt. Damit hat sich die Alkoholyse auch an diesem Material als äußerst erfolgreich erwiesen, wenn auch nicht in dem gewünschten Sinne. Denn die Alkoholyse hat im vorliegenden Falle nur die glucosidische Bindung zwischen Aglukon und Zuckerkomponente gelöst, die glucosidische Bindung zwischen 2 Mol Uronsäure ist erhalten geblieben. Der sehr schön kristallisierende 1-Methyl-diuronsäure-dimethylester ist der erste bekannte Fall eines Disaccharides aus 2 Mol Uronsäure. Über die Konstitution dieser Diuronsäure können nähere Angaben nicht gemacht werden, doch ist ein Vergleich mit Maltose und Cellobiose naheliegend. Eine 1,4 Verknüpfung zwischen den beiden Uronsäurehälften kann daher zunächst angenommen werden. Diesem Diester darf daher, vorbehaltlich weiterer Ergebnisse nachstehende Formel zuerkannt werden. Eine besondere sterische Anordnung der H-Atome und OH-Gruppen soll jedoch durch diese Formel nicht zum Ausdruck gebracht werden.



Der Diester kristallisiert in schönen Nadeln und liefert nach Verseifen ein sehr schön kristallisierendes Brucinsalz.

Da zunächst angenommen wurde, daß der Diester aus 2 Mol Glucuronsäure sich aufbaut, suchten wir in den nicht kristallisierenden Rückständen nach der Glucuronsäure. Es konnte auch auf die im Versuchsteil angegebene Weise das Bariumsalz einer monomeren Uronsäure erhalten werden, das sich aber mit dem der Glucuronsäure nicht als identisch erwies. Aus dem Bariumsalz wurde die Uronsäure in Freiheit gesetzt, die ein auffallenderweise sehr gut kristallisierendes Brucinsalz lieferte, das sich als nicht identisch mit dem Brucinsalz der Glucuron- und Galakturonsäure erwies. Es besteht die Möglichkeit, daß es sich um das Brucinsalz der Mannuronsäure handelt, ein zwingender Beweis konnte jedoch nicht erbracht werden.

In der Literatur sind die nachstehenden Konstanten für die Brucinsalze der bisher bekannten Uronsäuren angegeben:

Brucinsalz	$[\alpha]_D$	Fp.
Glucuronsäure [25]	— 15,08°	156°—157°
Galakturonsäure [26]	— 7,70°	180° Zers.
Mannuronsäure [27]	— 23,1°	147° Zers.

Demgegenüber zeigte das Brucinsalz der neu aufgefundenen Uronsäure eine spez. Drehung von — 26,9° und einen Schmelzpunkt von 182° (Zers.).

Damit sind die Angaben der Literatur als überholt zu betrachten, wonach in der Glycyrrhizinsäure die Glucuronsäure als Zuckerkomponente enthalten ist.

---

[25] Ehrlich u. Rehorst, B **62**, 633 (1929).
[26] W. L. Nelson u. L. H. Cretcher, Amer. Soc. **54**, 3409 (1932).
[27] B **62**, 1914 (1929).

II. Versuchsteil.

Teil A:

1. Methodik der morphologischen Untersuchung.

Bei der Herstellung von Dünnschnitten (30—40 μ) bereitete die große Härte der Schalen Schwierigkeiten. Um ein einigermaßen schneidbares Material zu erhalten, wurden die Schalen ein bis drei Tage mit 5%iger Natronlauge aufgequollen. Mit einem Handmikrotom unter Verwendung von sehr scharfen Rasierklingen konnten dann Schnitte von 30—40 μ erhalten werden, doch erforderte es einige Übung, Schnitte von gleichmäßiger Dicke zu erhalten. Zur Herstellung von Dauerpräparaten wurden die Schnitte gewässert und mit Alkohol-Wassergemischen steigender Alkoholkonzentration behandelt. Als Einbettungsflüssigkeit diente ein Wasser-Glyzeringemisch 1 : 1. Die Deckgläser wurden mit Kanadabalsam umrandet.

Die Mikrofotos wurden mit dem Panphot (E. Leitz, Wetzlar) angefertigt. Als Negativmaterial wurden Silbereosinplatten (Empfindlichkeit $\frac{10}{10}^{0}$ Din) verwandt, mit denen gute Ergebnisse erzielt wurden, zu den Abzügen wurde normalarbeitendes Gaslichtpapier benutzt. Um unmittelbar die Vergrößerung angeben zu können wurde mit den gleichen Objektiven und Okularen ein Mikrometer fotografiert, wodurch die Fotos direkt ausgemessen werden können.

2. Analytisches zur Zusammensetzung der Schalenmaterialien.

a) Kirschkernschalen.

Zur Verwendung kamen 10 kg Loth-Kirschen (eine Süßkirschenart) der Ernte 1933. Die Kerne wurden vom Fruchtfleisch befreit, gewaschen und an der Luft getrocknet. Von den Schalen wurden 200 g in einer Hartporzellanmühle gemahlen und das Mahlgut durch ein 2500 Maschensieb getrieben.

130 g wurden hiervon mit Aether, anschließend mit Alkohol in einem kupfernen Soxleth je 36 Std. extrahiert. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand gewogen. Anschließend

wurde 3mal mit je 1000 ccm Wasser ausgekocht, abfiltriert und die Filtrate eingedampft. Das Material wurde dann in einer flachen Schale an der Luft getrocknet. Durch diese Operationen wurden dem Ausgangsmaterial folgende Mengen entzogen:

Aetherextrakt: 0,67 g = 0,49 % (hellgelbes Oel);
Alkoholextrakt: 3,50 g = 2,58 % (halbfeste dunkelbraune Masse);
Wasserextrakt: 1,50 g = 1,11 % (schwarzbraune feste Masse).

Analytische Untersuchung.

Für alle Untersuchungen wurde das extrahierte Material verwandt.

Feuchtigkeit (getrocknet in Toluol in der Trockenpistole):
E 1,1295 g; H_2O 0,0950 g; 8,41 % Feuchtigkeit.

Asche:
E 0,7093 g; Asche 0,0021 g; 0,30 % Asche.

H; C; N;
E_1 30,89 mg; CO_2 57,33 mg; H_2O 16,8 mg; 50,62 % C; 6,09 % H;
E_2 31,92 mg; CO_2 59,09 mg; H_2O 16,7 mg; 50,49 % C; 6,85 % H;
E_1 0,2996 g; 0,66 ccm n/10 H_2SO_4; 0,31 % N; 6,25 × 0,31 = 1,94 % Protein;
E_2 0,2957 g; 0,55 ccm n/10 H_2SO_4; 0,26 % N; 6,25 × 0,26 = 1,62 % Protein.

Methoxylbestimmung nach Vieböck und Schwappach [1]:
E_1 31,15 mg; 4,07 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 6,75 % CH_3O;
E_2 37,37 mg; 4,68 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 6,48 % CH_3O;

Bestimmung des Acetylgehaltes nach Freudenberg-Weber [2]:
E_1 20,90 mg; 0,419 ccm n/20 NaOH; 4,31 % $COCH_3$;
E_2 20,38 mg; 0,390 ccm n/20 NaOH; 4,11 % $COCH_3$;

Bestimmung des durch Natronlauge verseifbaren Methylalkohols nach v. Fellenberg [3]:

1—3 g Material wurden in einem 400 ccm Kolben mit 40 ccm dest. Wasser versetzt, und 20 ccm unter Verwendung eines senkrechten Kühlers abdestilliert. Dann wurde noch heiß 5 ccm 10%ige Natronlauge zugesetzt, der Kolben sogleich wieder verschlossen und 5 Min. stehen gelassen. Dann wurden 2,5 ccm verd. Schwefelsäure

[1] B 63, 3207 (1930).
[2] Z. f. angew. Ch. 38, 280 (1925).
[3] Biochem. Ztschrft. 85, 68 (1918).

(1 Vol. konz. Säure, 4 Vol. Wasser) hinzugefügt und 16,2 ccm abdestilliert. Das Destillat wurde in einen 100 ccm Kolben gebracht, mit 5 Tropfen Natronlauge und 5 Tropfen 10%iger Silbernitratlösung versetzt und wieder destilliert, bis 10 ccm übergegangen waren. Durch eine letzte Destillation wurde ein Destillat von ungefähr 6 ccm gewonnen, dessen Gewicht man auf 2 Dezimalen genau feststellt. In einem aliquoten Teil wurde dann der Methylalkohol unter Verwendung von Vergleichslösungen kolorimetrisch bestimmt.

Der Methylalkoholgehalt wurde Tabellen, die von Th. v. Fellenberg angegeben sind, entnommen. Die Berechnung des Methylalkohols im untersuchten Material erfolgt nach der Formel

$$\frac{g \times D}{10 \times d \times G}$$, wenn bedeutet

G = Einwage,
D = Gewicht des Destillats in g,
d = zur Reaktion verwendete Menge Destillat in ccm,
g = gefundener Methylalkohol in mg,

G = 2,1310 g; D = 6,15 g; d = 3 ccm; g = 1,03 mg;

$$\frac{1{,}03 \times 6{,}15}{10 \times 3 \times 2{,}1310} = 0{,}099\ \%\ CH_3OH;$$

Bestimmung der Uronsäure nach Lefevre.

Die Bestimmung wurde nach der von van der Haar[4] modifizierten Methode von Lefevre ausgeführt. 5—6 g Material wurden in einem 100 ccm Kolben mit 12%iger Salzsäure 4 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. 1 Mol Uronsäure-Lakton liefert hierbei 1 Mol Kohlensäure. Die entwickelte Kohlensäure wird durch einen Luftstrom übergetrieben und zur Wägung gebracht. Die gefundene Kohlensäuremenge mit 4 multipliziert zeigt die Menge Lakton an.
E_1 4,6583 g; CO_2 0,0644 g; Lakton 0,2576 g; 5,53 %;
E_2 3,0242 g; CO_2 0,0381 g; Lakton 0,1524 g; 5,50 %;

Pentosanbestimmung nach Tollens.

Die Pentosanbestimmungen wurden nach der Phloroglucinmethode von Krüger-Tollens[5] ausgeführt. Zum Vergleich wurde die Pentosanbestimmungsmethode mit Barbitursäure herangezogen, wie sie von Jäger und Unger[6] ausgearbeitet wurde. Die Furfurolniederschläge wurden mit Alkohol extrahiert und somit auch eventuell vorhandenes Methylfurfurol ermittelt.

---

[4] Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glukosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren.

[5] van der Haar, Anleitung usw.

[6] B 36, 1222 (1906).

Fällung mit Phloroglucin.

g Subst.	Niederschlag	Alkohol unlösl. / Alkohol lösl.	Furfur.	Pentosan / Methyl-Pent.	%
0,2910	0,1013	0,0966	0,0528	0,0904	31,06
—	—	0,0047	0,—	0,0104	3,59
0,3383	0,1232	0,1186	0,0642	0,1099	32,43
—	—	0,0046	—	0,0102	3,01

Fällung mit Barbitursäure.

Die Berechnung erfolgte nach der von Jäger und Unger angegebenen Formel

$$g\ \text{Furfurol} = (N + L \cdot 0{,}000012) \cdot 0{,}4659,$$

wenn bedeutet:

N = Niederschlag in g,
L = ccm Destillat und

0,4659 ein von Jäger und Unger ermittelter Faktor. L war bei sämtlichen Bestimmungen stets 400 ccm. Die Umrechnung von Furfurol auf Pentosan wurde dann nach der Kröber'schen Tabelle vorgenommen.

g Subst.	Niederschlag	Furfurol	Pentosan	%
0,3206	0,1212	0,0565	0,0968	30,19
0,3574	0,1316	0,0613	0,1050	29,38

Bestimmung des Ligningehaltes mit hochkonz. Salzsäure nach R. Willstätter und L. Zechmeister [7].

Das Material wurde mit 42%iger Salzsäure 4 Std. bei Zimmertemperatur behandelt. Dann wurde mit Eis versetzt, (1/3 der Menge Salzsäure) und weitere 18 Stunden unter öfterem Umschütteln behandelt. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, über eine poröse Glasfritte abgesaugt und zuerst mit verd. Salzsäure dann mit Wasser gewaschen. Das abfiltrierte Lignin wurde mit 400 ccm Wasser aufgekocht, und unter Zugabe von Soda genau neutralisiert. Der Neutralpunkt macht sich stets durch eine Farbänderung des Lignins bemerkbar. Dann wurde erneut abfiltriert, im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet und gewogen. Es ergaben:

0,6860 g Material 0,2390 g Lignin = 34,8 %;
0,6444 g Material 0,2277 g Lignin = 35,3 %;

Methoxylgehalt des isolierten Lignins:

E 38,23 mg; 12,68 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 17,15 % CH_3O;

[7] B **46**, 2401 (1913).

Darstellung von Skelettsubstanz nach dem Einstufenverfahren nach E. Schmidt [8].

78 g Material wurden mit 20 Ltr. einer wässrigen 0,26%igen Chlordioxydlösung übergossen und 1 Std. gerührt. Nach einstündiger Einwirkung des Chlordioxyds setzte man 375 ccm einer 30%igen wässrigen Pyridinlösung zu. Unter dauerndem Rühren wurde 15 bis 25 Tage einwirken gelassen. Nach Beendigung des Aufschlusses wurde auf ein Koliertuch abgesaugt, die Substanz mit 20 Ltr. Wasser gewaschen, und mit 20 Ltr. Wasser 1 Tag gerührt. Hierauf wurde erneut abgesaugt, mit 10 Ltr. Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether behandelt und in Vaccumexsikkator über Phosphorpentoxyd und Aetzkali getrocknet.

Aus 78 g Material wurden rund 40 g Skelettsubstanz erhalten. Die anfallende Skelettsubstanz war rein weiß.

Zur quantitativen Bestimmung der Skelettsubstanz wurden zwei kleinere Ansätze benutzt.

E_1 2,803 g erhaltene Skelettsubstanz 1,615 g = 57,6 %;

E_2 2,802 g erhaltene Skelettsubstanz 1,573 g = 56,1 %;

b) Walnußschalen.

Als Ausgangsmaterial dienten 5 kg rheinische Walnüsse der Ernte 1933. Dieselben wurden entkernt und die Schalen, Kerne und Lamellen getrennt gesammelt. Als Lamellen sind die im Hohlraum sich findenden Trennwände bezeichnet. Für die Untersuchung wurden nur die Schalen benutzt. Sie wurden grob gestampft, in einer Hartporzellanmühle gemahlen und durch ein 4900 Maschensieb getrieben.

300 g wurden in einem kupfernen Soxlethapparat 3 Tage mit Aether extrahiert. Dann wurde in flachen Schalen getrocknet und 6mal mit je 700 ccm gew. Alkohol (4 Std.) ausgekocht. Anschließend wurde getrocknet und 9mal mit je 1000 ccm destilliertem Wasser 4 Std. ausgekocht. Darauf wurde mit 1000 ccm 2%igem Ammoniak in der Kälte 8 Std. behandelt. Beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum bildete sich an den Wänden des Kolbens ein eisblumenartiger Beschlag. Gleichzeitig wurde starker Geruch nach Essigsäure festgestellt. Essigsäure wurde qualitativ durch die Kakodylreaktion nachgewiesen. Somit kann es sich bei den beobachtenden Kristallen nur um Ammonazetat handeln.

Insgesamt wurden dem Ausgangsmaterial durch die verschiedenen Extraktionsmittel folgende Mengen entzogen:

Aetherextrakt:	2,2 g	(gelbes Oel)	= 0,73 %;
Alkoholextrakt:	13,3 g	(rotbraune zähe Masse)	= 4,4 %;

[8] Cellulose-Ch. 1936, S. 206.

Wasserextrakt: 12,2 g (braune Masse) = 4,1 %;
Ammoniakextrakt: 5,5 g = 1,8 %;

Analytische Untersuchung.

Die Ausführung geschah, wo nicht besonders angegeben, wie bei Kirschkernschalen beschrieben.
Feuchtigkeit (getrocknet in Toluol in der Trockenpistole):
E 5,2638 g; H_2O 0,3731 g; 7,09 % Feuchtigkeit.

Asche:
E_1 1,4900 g; Asche 0,0236 g; 1,49 % Asche;
E_2 0,9680 g; Asche 0,0151 g; 1,56 % Asche;
H; C; N;
E_1 31,18 mg; CO_2 57,4 mg; H_2O 16,9 mg; 50,21 % C; 6,06 % H;
E_2 32,99 mg; CO_2 64,5 mg; H_2O 17,7 mg; 49,98 % C; 6,00 % H;
E_2 0,2919 g; 0,77 ccm n/10 H_2SO_4; 0,37 % N; 0,37 × 6,25 = 2,32 % Protein;
E_1 0,2991 g; 0,60 ccm n/10 H_2SO_4; 0,28 % N; 0,28 × 6,25 = 1,75 % Protein;

Bestimmung des Azetyl- und Methoxylgehaltes.

Die Bestimmung wurde mit dem extrahierten und nichtextrahierten Material ausgeführt. Die Bestimmung der Azetylgruppen wurde nach der Methode von Kögl und Postowski [9] vorgenommen. Die Werte sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt.

	mg Subst.	ccm n/10 $Na_2S_2O_3$	% CH_3O
nicht extrahiertes Material	32,32	4,25	6,80
	32,73	4,17	6,59
extrahiertes Material	36,30	5,17	7,36

	mg Subst.	ccm n/50 NaOH	% CH_3O
nicht extrahiertes Material	23,24	1,88	7,12
	21,17	1,58	6,42
extrahiertes Material	21,82	0,67	2,64

Bestimmung der Gesamtmenge Essigsäure im Ammoniakextrakt.

Ein aliquoter Teil des Rückstandes wurde in einem 300 ccm Erlenmeyerkolben mit 30 ccm konz. Phosphorsäure (d = 1,35) und

[9] A 444, 34 (1924).

170 ccm Wasser versetzt und unter Verwendung eines Destillieraufsatzes 100 ccm abdestilliert. Im Destillat wurde die Essigsäure mit n/10 KOH und Phenolphtalein als Indikator titriert. Vom Rückstand, der 5,5 g betrug, wurden 1,029 g angewandt.

Es wurden verbraucht 30,3 ccm n/10 KOH.

Im Gesamtrückstand sind somit enthalten:

$$\frac{30{,}3 \times 6{,}0 \times 5{,}5}{1000 \times 1{,}029} = 0{,}969 \text{ g Essigsäure} = 17{,}6\ \%.$$

Bestimmung des durch Natronlauge verseifbaren Methylalkohols nach von Fellenberg.

Die Bestimmung wurde vorgenommen mit dem nicht extrahierten Ausgangsmaterial und mit dem Wasserextrakt.

	G	D	d	g	% CH_3OH
nicht extrahiertes Ausgangsmaterial	1,7773	6,43	3	0,750	0,091
extrahiertes Ausgangsmaterial	2,4327	6,12	3	0,077	0,0029
Wasserextrakt	1,2226	6,24	3	2,171	0,370

Bestimmung der Uronsäure nach Lefevre.

Die Bestimmung wurde mit dem nicht extrahierten und extrahierten Material und dem Wasserextrakt vorgenommen.

	g Subst.	CO_2	Lakton	%
nicht extrahiertes Material	5,588	0,1004	0,4016	7,18
	5,974	0,1086	0,4344	7,27
extrahiertes Material	6,003	0,0706	0,2824	4,72
	6,268	0,0698	0,2792	4,45
Wasserextrakt	1,004	0,0841	0,3363	33,50

Pentosanbestimmung nach Jäger und Unger mit Barbitursäure.

Die Bestimmung wurde nur mit dem extrahierten Material durchgeführt.

g Subst.	Niederschlag	Furfurol	Pentosan	%
0,4808	0,1752	0,0815	0,1395	29,02
0,5288	0,1911	0,0892	0,1528	28,90

Pentosanbestimmung nach Tollens mit Phloroglucin.

Die Bestimmung wurde mit nicht extrahiertem und extrahiertem Material durchgeführt.

	g Subst.	Nieder-schlag	Alko. unlösl. / Alkohol lösl.	Furfurol	Pentosan / Methyl Pent.	% / %
nicht	0,5463	0,1845	0,1818	0,0969	0,1659	30,37
			0,0027	—	0,0060	1,10
extrah. Material	0,6628	0,?249	0,2152	0,1143	0,1950	29,42
			0,0097	—	0,0220	3,32
extrah.	0,6134	0,2103	0,2057	0,1093	0,1866	30,42
			0,0046	—	0,0102	1,67
Material	0,4843	0,1681	0,1627	0,0871	0,1489	30,75
			0,0054	—	0,0120	2,49

Darstellung von Lignin nach R. Willstätter und L. Zechmeister.

In 2 Proben wurden je 9,775 g verarbeitet. Sie ergaben: 3,2729 g bezw. 3,2076 g Lignin, was einem Ligningehalt von 33,50 % bezw. 32,38 % entspricht.

Bestimmung des Methoxylgehaltes im Lignin.

E 36,21 mg; 10,70 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 15,28 % CH_3O;

Darstellung von Skelettsubstanz nach E. Schmidt.

In 2 Ansätzen wurden je 14.66 g extrahiertes Ausgangsmaterial aufgeschlossen. Es wurden erhalten:

8,35 g bezw. 8,32 g Skelettsubstanz.

Im Ausgangsmaterial sind somit enthalten:

57,0 % bezw. 56,8 % Skelettsubstanz.

3. Skelettsubstanzen.

a) Herstellung weiterer Skelettsubstanzen.

Rheinische Walnüsse, Ernte 1933 (Material wie vorstehend) wurden mit E 13 72 Stunden extrahiert und bei 60° getrocknet. Aus 25 g dieses Materials wurde mit 9 Ltr. Chlordioxydlösung Skelettsubstanz dargestellt. Erhalten ungef. 13 g. Der Aufschluß wurde in einer braunen Schlifflasche vorgenommen, während der Dauer des Aufschlusses wurde geschüttelt.

Von 2mal je 60 g gemahlenen Walnuß-Schalen wurden mit je 20 Ltr. 0,25 % Chlordioxydlösung ein weiterer Aufschluß gemacht. Das Material war aber völlig unvorbehandelt. Dauer des Aufschlusses 25 Tage, Aussehen der Skelettsubstanz weiß, in feuchtem Zustande schleimige Beschaffenheit. Erhalten ungef. 60 g. Der Aufschluß wurde in 2 Steintöpfen, die mit einem Quecksilberrührverschluß verschlossen waren, vorgenommen. Während der Dauer des Aufschlusses wurde gerührt.

Kalifornische Walnüsse.

Zur Verwendung kamen gestempelte Nüsse, deren nähere Herkunft unbekannt war; die halben Schalen wurden gewässert, und die weiche innere Schicht entfernt. Aus 250 g Schalen wurden ungefähr 10,5 g = 4,2 % herausgelöst. Die halben Schalen wurden dann nach Trocknen bei 60° im kupfernen Soxleth mit E 13 extrahiert.

34 g der unzerkleinerten Schalen wurden mit 10 Ltr. 0,25%ig. Chlordioxydlösung in einer braunen Schlifflasche geschüttelt. Der Aufschluß wurde nach 25 Tagen abgebrochen. Die Schalen waren noch nicht restlos zerfallen. Die verbrauchte Lösung wurde absitzen gelassen und abgezogen und mit neuer Lösung weitere 10 Tage geschüttelt. Danach war der Aufschluß vollständig. Die anfallende Skelettsubstanz ist rein weiß, grobkörnig, leicht filtrierbar. Erhalten ungef. 15 g.

Schlesische Pflaumenschalen.

Als Ausgangsmaterial dienten schlesische Pflaumenschalen der Ernte 1933. Nach Abtrennung des Fruchtfleisches wurden die Kerne gewaschen und getrocknet. Die Schalen wurden in einer Hartporzellanmühle gemahlen und durch ein 4900 Maschensieb getrieben. Das Material wurde mit E 13 in einem kupfernen Soxleth 72 Stunden extrahiert.

60 g wurden in einem Steintopf mit Quecksilberrührverschluß mit 20 Ltr. 0,25%ig. Chlordioxydlösung 21 Tage gerührt. Alsdann war der Aufschluß beendet. Die Skelettsubstanz war rein weiß, in feuchtem Zustande schleimig und schlecht filtrierbar. Erhalten wurde ungef. 25 g Skelettsubstanz.

Kalifornische Pflaumenschalen.

Von kalifornischen Trockenfrüchten wurde das Fruchtfleisch entfernt, die Kerne gewaschen, aufgeschlagen und die Schalen bei 60° getrocknet. Ohne weitere Zerkleinerung wurden sie 72 Stunden im kupfernen Soxleth mit E 13 extrahiert. 25 g der unzerkleinerten Schalen wurden mit 9 Ltr. 0,25%ig. Chlordioxydlösung aufgeschlossen. Dauer des Aufschlusses 30 Tage. Die erhaltene Skelettsubstanz war rein weiß, körnig und leicht filtrierbar. Erhalten ungefähr 12 g.

Sauerkirschen (Wildkirschen).

Die Kirschen (Ernte 1933) stammten aus Mitteldeutschland. Die Kerne wurden aufgeschlagen, unzerkleinert mit E 13 extrahiert und nach Trocknen zum Aufschluß verwandt.

2mal je 70 g Material wurden in 2 Steintöpfen mit Quecksilberrührverschluß mit je 20 Ltr. 0,25%ig. Chlordioxydlösung behandelt. Nach 25 Tagen waren die Schalen nahezu vollständig zerfallen. Da die Chlordioxydlösung verbraucht war, wurde die verbrauchte Lösung abgezogen und durch neue Lösung ersetzt und weitere 5 Tage

behandelt. Die anfallende Skelettsubstanz, ungef. 65 g, war rein weiß, gekörnt und leicht filtrierbar.

Rotbuche.

Von Rotbuchenholz unbekannter Herkunft wurden auf der Drehbank feine Drehspäne hergestellt, diese zerrieben und durch ein Maschensieb abgesiebt. Das so erhaltene Material wurde im kupfernen Soxleth 72 Std. mit E 13 extrahiert. Anschließend wurde bei 60° getrocknet.

2mal je 67 g wurden in 2 Steintöpfen mit Quecksilberrührverschluß 20 Tage gerührt. Alsdann war der Aufschluß beendet. Erhalten ungef. 75 g rein weiße Skelettsubstanz.

b) Analytische Untersuchung.

Bestimmung von leicht und schwer löslichem Xylan sowie Gesamtxylan (mit Ausnahme der Skelettsubstanz von Rotbuche). Leicht und schwer lösliches Xylan werden im Folgenden stets als l. l. und s. l. Xylan bezeichnet.

Zur Bestimmung des l. l. Xylans wurden die Skelettsubstanzen im Vacuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in Weithalsschlifflaschen eingewogen, mit 400 ccm 0,2%ig. Natronlauge übergossen und 24 Stunden geschüttelt. Dann wurde in Jenaer Glastiegel abfiltriert, mit 500 ccm Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether behandelt und im Vacuum bei 80° getrocknet.

Zur Bestimmung des Gesamtxylangehaltes wurden die wie vor getrockneten Skelettsubstanzen sofort mit 200 ccm einer Lösung von 5 % NaOH und 3 % NaCl 24 Std. geschüttelt, in Jenaer Glastiegel abfiltriert und wie bei l. l. Xylan angegeben behandelt.

Zur Bestimmung des s. l. Xylans wurde der bei Bestimmung mit 0,2%ig. Natronlauge erhaltene Rückstand mit 200 ccm einer Lösung von 5 % NaOH und 3 % NaCl 24 Std. geschüttelt. Der Rückstand (Cellulose) wurde ebenfalls in Jenaer Glastiegel abfiltriert und wie vor behandelt. Sämtliche Ein- und Auswagen beziehen sich auf aschefreie Substanz.

Pentosanbestimmung.

Es wurde der Pentosangehalt der Skelettsubstanzen und des bei Behandlung mit 0,2%ig. Natronlauge erhaltenen Rückstandes nach Jäger und Unger mit Barbitursäure bestimmt. Zur Berechnung auf Xylan wurde die erhaltene Menge Furfurol nach E. Schmidt [10] mit dem Faktor 1,58 multipliziert.

Acetylbestimmung.

Die Acetylbestimmung erfolgte nach Freudenberg und Weber. Die erhaltenen Werte sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt.

[10] Cell. Ch. 61, (1930).

Skelettsubstanz aus rheinischen Walnüssen mit Aether, Alkohol, Wasser und 2%ig. Ammoniak extrahiert.

Skelettsubstanz behandelt mit

0,2%ig. NaOH				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,5480	0,4960	0,0520	9,48	0,5717	0,3479	60,85	39,15
0,4817	0,4378	0,0434	9,11	(0,5832)	(0,3731)	(63,97)	(36,03)
0,5046	0,4580	0,0466	9,24	0,3663	0,2241	61,18	38,82
0,5120	0,4628	0,0492	9,61	0,4013	0,2457	61,23	38,77

Die Skelettsubstanz besteht demnach im Mittel aus:
(unter Ausschaltung des eingeklammerten Wertes)

9,36 % l. l. Xylan, 29,53 % s. l. Xylan, 61,09 % Cell.

Rückst. (s. l. Xylan + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,3714	0,2530	68,12	31,88
0,5264	0,3586	68,12	31,88
0,3590	0,2463	68,61	31,39
0,2495	0,1702	68,22	31,78

Pentosanbestimmung

der Skelettsubstanz				des Rückstandes			
Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan
0,4505	0,2280	0,1678	37,26	0,2840	0,1319	0,0971	34,19
0,3209	0,1665	0,1226	38,21	0,4144	0,2009	0,1479	35,69

Acetylbestimmung: E 0,3457 g; 1,40 ccm n/10 NaOH; 1,74 % CH_3CO.

Skelettsubstanz aus rheinischen Walnüssen mit E 13 extrahiert.

Skelettsubstanz mit

0,2%ig. Natronlauge				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,4252	0,2957	0,1295	30,41	0,4905	0,2438	49,70	50,30
0,3621	0,2525	0,1096	30,27	0,4879	0,2411	49,42	50,58
0,3334	0,2315	0,1019	30,56	0,6279	0,3115	49,61	50,39
0,5297	0,3707	0,1590	30,02	0,6687	0,3324	49,71	50,29

Die Skelettsubstanz besteht somit im Mittel aus: 30,32 % l. l. Xylan, 20,07 % s. l. Xylan, 49,61 % Cellulose.

Rückst. (s. l. Xyl. + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,5696	0,4215	74,00	26,00
0,5071	0,3755	74,05	25,95

Pentosanbestimmung

der Skelettsubstanz				des Rückstandes (s.l.Xyl.+Cell.)			
Einwage	Nieder-schlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Nieder-schlag	g Xylan	% Xylan
0,4769	0,2211	0,1627	34,12	0,3989	0,1515	0,1115	27,95
0,4746	0,2258	0,1662	35,02	0,4145	0,1568	0,1154	27,85

Acetylbestimmung:

E_1 0,3231 g; 3,54 ccm n/10 NaOH; 4,71 % $COCH_3$;

E_2 0,2776 g; 3,12 ccm n/10 NaOH; 4,83 % $COCH_3$;

Skelettsubstanz aus rheinischen Walnüssen nicht extrahiert.

Skelettsubstanz behandelt mit

0,2%ig. NaOH				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,4126	0,2870	0,1256	30,44	0,5131	0,2644	51,52	48,48
0,4564	0,3222	0,1342	29,40	0,3764	0,1922	51,06	48,94
0,6477	0,4554	0,1923	29,69	0,3729	0,1931	51,78	48,22
0,5668	0,3980	0,1688	29,78	0,4924	0,2556	51,91	48,09

Die Skelettsubstanz besteht somit im Mittel aus: 29,83 % l. l. Xylan; 18,60 % s. l. Xylan; 51,57 % Cell.

Rückst. (s. l. Xyl. + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,3673	0,2711	73,81	26,19
0,2258	0,1682	74,49	25,51

Pentosanbestimmung

der Skelettsubstanz				des Rückstandes (s.l.Xyl.+Cell.)			
Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan
0,4620	0,2180	0,1605	34,74	0,2895	0,1087	0,0800	27,63
0,3802	0,1802	0,1327	34,90	0,3830	0,1410	0,1038	27,10

Acetylbestimmung:

E_1 0,3314 g; 4,50 ccm n/10 NaOH; 5,84 % $COCH_3$;
E_2 0,3453 g; 4,50 ccm n/10 NaOH; 5,60 % $COCH_3$;

Skelettsubstanz aus kalifornischen Walnüssen.

Skelettsubstanz behandelt mit

0,2%ig. NaOH				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,4127	0,3301	0,0826	20,01	0,4697	0,2867	61,04	38,96
0,3276	0,2619	0,0657	20,05	0,6210	0,3776	60,81	39,19
0,4155	0,3340	0,0815	19,61	0,5133	0,3147	61,31	38,69
0,3902	0,3108	0,0794	20,35	0,5364	0,3276	61,07	38,93

Die Skelettsubstanz besteht somit im Mittel aus: 20,01 % l. l. Xylan; 18,93 % s. l. Xylan; 61,06 % Cell.

Rückst. (s. l. Xyl. + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,5090	0,3989	78,37	21,63
0,4518	0,3517	77,84	22,16
0,4630	0,3628	78,36	21,64
0,4414	0,3438	77,89	22,11

Pentosanbestimmung

der Skelettsubstanz				des Rückstandes (s.l.Xyl.+Cell.)			
Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan
0,6718	0,2667	0,1964	29,23	0,4965	0,1547	0,1139	22,94
0,4344	0,1741	0,1282	29,51	0,4521	0,1432	0,1054	23,31

Acetylbestimmung:

E 0,3267; 2,80 ccm n/10 NaOH; 3,68 % $COCH_3$;

Skelettsubstanz aus schlesischen Pflaumenschalen.

Skelettsubstanz behandelt mit

0,2%ig. NaOH				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,4877	0,3142	0,1753	35,94	0,7074	0,3230	45,66	54,33
(0,5442)	(0,3544)	(0,1898)	(34,88)	0,5878	0,2670	45,42	54,58
0,4923	0,3147	0,1776	36,07	0,6213	0,2866	46,13	53,87
—	—	—	—	0,6580	0,3022	45,93	54,07

Die Skelettsubstanz besteht somit im Mittel aus:
(eingeklammerte Werte ausgeschaltet)
36,01 % l. l. Xylan; 18,20 % s. l. Xylan; 45,79 % Cell.

Rückst. (s. l. Xyl. + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,3688	0,2658	72,07	27,93
0,4380	0,3145	71,80	28,20
(0,3828	0,2698	70,48	29,52)
0,4210	0,2982	70,83	29,17

Pentosanbestimmung

der Skelettsubstanz				des Rückstandes (s.l.Xyl.+Cell.)			
Einwage	Nieder-schlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Nieder-schlag	g Xylan	% Xylan
0,7614	0,3811	0,2806	36,85	0,5654	0,2435	0,1808	31,98
0,3141	0,1598	0,1176	37,44	0,4290	0,1856	0,1366	31,84

Acetylbestimmung:

E_1 0,3172 g; 5,35 ccm n/10 NaOH; 7,25 % $COCH_3$;
E_2 0,3262 g; 5,30 ccm n/10 NaOH; 6,99 % $COCH_3$;

Skelettsubstanz aus kalifornischen Pflaumenschalen.

Skelettsubstanz behandelt mit

0,2%ig. NaOH				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,3706	0,2777	0,0929	25,07	0,4870	0,2872	58,97	41,03
0,4426	0,3312	0,1114	25,17	0,4506	0,2629	58,34	41,66
0,5188	0,3901	0,1287	24,81	0,4930	0,2907	58,97	41,03
0,4375	0,3276	0,1099	25,12	0,3161	0,1872	59,22	40,78

Die Skelettsubstanz besteht somit im Mittel aus: 25,04 % l. l. Xylan; 16,09 % s. l. Xylan; 58,87 % Cell.

Rückst. (s. l. Xyl. + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,2752	0,2164	78,63	21,37
0,4484	0,3539	78,93	21,07
0,3563	0,2816	79,03	20,97
—	—	—	—

Pentosanbestimmung

der Skelettsubstanz				des Rückstandes (s.l.Xyl.+Cell.)			
Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan
0,4400	0,1835	0,1351	30,70	0,4341	0,1415	0,1042	24,00
0,2826	0,1177	0,0866	30,64	0,5195	0,1683	0,1239	23,85

Acetylbestimmung:

E_1 0,2911 g; 3,13 ccm n/10 NaOH; 4,62 % $COCH_3$;

E_2 0,2868 g; 3,24 ccm n/10 NaOH; 4,86 % $COCH_3$;

Skelettsubstanz aus Lothkirschen Ernte 1934.

Skelettsubstanz behandelt mit

0,2%ig. NaOH				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,7653	0,5180	0,2473	32,31	0,8798	0,4634	52,90	47,10
0,7213	0,4901	0,2312	32,05	0,7185	0,3805	52,95	47,05
0,6884	0,4650	0,2234	32,45	0,7263	0,3830	52,73	47,27
—	—	—	—	—	—	—	—

Die Skelettsubstanz besteht somit im Mittel aus: 32,27 % l. l. Xylan; 14,87 % s. l. Xylan; 52,86 % Cell.

Rückst. (s. l. Xyl. + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,5563	0,4320	77,66	22,34
0,3211	0,2490	77,55	22,45
0,3453	0,2683	77,70	22,30

Pentosanbestimmungen wurden von diesem Material nicht vorgenommen.

Skelettsubstanz aus Sauerkirschen Ernte 1935.

Skelettsubstanz behandelt mit

0,2%ig. NaOH				5 % NaOH + 3 % NaCl			
Einwage	Rückst. (s.l.Xyl. + Cell.)	Gew.-verlust	% l.l.Xyl.	Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% Ges.-xylan
0,6483	0,4516	0,1967	30,34	0,3463	0,1936	55,91	44,09
(0,5743	0,4068	0,1675	29,17)	0,5501	0,3016	54,83	45,17
0,5342	0,3732	0,1610	30,14	0,4029	0,2239	55,57	44,43
0,5008	0,3538	0,1470	29,35	0,5594	0,3084	55,13	44,87

Die Skelettbestimmung besteht somit im Mittel aus: 29,94 % l. l. Xylan; 14,52 % s. l. Xylan; 55,54 % Cell.

Rückst. (s. l. Xyl. + Cell.) behandelt mit 5 % NaOH + 3 % NaCl.

Einwage	Rückst. (Cell.)	% Cell.	% s.l.Xylan
0,3710	0,2908	78,38	21,62
0,3438	0,2695	78,39	21,61
(0,4988	0,3862	77,43	22,57)
0,5173	0,4064	78,56	21,44

Pentosanbestimmung

der Skelettsubstanz				des Rückstandes (s.l.Xyl. + Cell.)			
Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan
0,4272	0,1821	0,1340	31,35	0,5782	0,1727	0,1271	21,98
0,3473	0,1501	0,1105	31,82	0,1927	0,0565	0,0416	21,59

Acetylbestimmung:

E_1 0,3111 g; 3,95 ccm n/10 NaOH; 5,46 % $COCH_3$;

E_2 0,3187 g; 4,10 ccm n/10 NaOH; 5,53 % $COCH_3$;

Auskochen der Skelettsubstanz aus Sauerkirschen mit Wasser.

1,0680 g Skelettsubstanz (aschefr. im Vacuum bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet) wurden mit 500 ccm dest. Wasser 24 Std. gekocht, abfiltriert, mit Alkohol und Aether behandelt und im Vacuum wie vor getrocknet und gewogen. Rückstand 0,7541 g; Gelöst 0,3139 g = 29,40 %.

c) Identifizierung von Cellulose und Xylan.

Die durch Extraktion mit 5%ig. Natronlauge und 3 % Kochsalz erhaltene Cellulose wurde zur Identifizierung benutzt.

Elementaranalyse:

E_1 30,48 mg; CO_2 49,18 mg; H_2O 16,3 mg; 44.01 % C; 5,99 % H;
E_2 29,13 mg; CO_2 46,86 mg; H_2O 16,2 mg; 43,88 % C; 6,22 % H;
ber.: 44,42 % C; 6,21 % H;

Ein Teil der Cellulose wurde quantitativ verzuckert[11] und der Glukosegehalt durch Bestimmung des Drehwertes und Titration nach Bertrand ermittelt.

0,5580 g Cellulose wurden mit 5 ccm 72%ig. Schwefelsäure 10 Std. in der Kälte behandelt. Dann wurde mit soviel Wasser verdünnt, daß die Schwefelsäure 3%ig war, und 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Lösung mit Baryt genau neutralisiert, vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und im Vacuum konzentriert. Die Lösung wurde in einem 100 ccm Meßkolben aufgefüllt.

Die Titration von 2 Proben zu 10 ccm ergab einen Verbrauch von

17,13 ccm n/10 $KMnO_4$,
17,32 ccm n/10 $KMnO_4$,

Mittel: 17,22 ccm n/10 $KMnO_4$.

Diese Menge entspricht:

$$\frac{17{,}22 \times 6{,}357}{1000} = 0{,}1095 \text{ g Kupfer.}$$

In 10 ccm Lösung sind somit 58,10 mg Glucose[12] enthalten. Die Drehung im 2 dcm-Rohr zeigte 0,59°.

In 10 ccm sind somit: $\frac{0{,}59 \times 10}{52{,}5 \times 2} = 61{,}9$ mg Glucose.

Der Rest der Lösung wurde dazu verwandt, das Osazon der Glucose darzustellen[13].

---

[11] H. Ost und L. Wilkening Ch. Z. **34**, 461 (1910).
[12] Die Werte sind Tabellen, die in Abderhaldens Biochem. Handbuch angegeben sind, entnommen.
[13] Nach den Angaben in: Van der Haar, Anleitung zum usw.

Die Lösung wurde im Vacuum auf 20 ccm eingedampft, mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1½ g Natriumacetat versetzt und 1 Std. im Wasserbad erhitzt. Nach 24 Std. wurde das Osazon abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 3mal aus 70%ig. Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe, sehr feine Nadeln. Fp. 208° korr., angegeben 210°.

N-Bestimmung:

E_1 8,17 mg; 1,110 ccm N_2 (t = 24°; p = 747 mm) 15,21 % N;

E_2 8,29 mg; 1,125 ccm N_2 (t = 24°; p = 747 mm) 15,33 % N;
ber.: 15, 64 % N.

Isolierung und Identifizierung des Xylans.

Die Skelettsubstanz aus rheinischen Walnüssen wurde mit 0,2%ig. Natronlauge behandelt. Der hierbei anfallende Rückstand wurde mit 5%ig. Natronlauge und 3 % Kochsalz behandelt. Die bei dieser Behandlung anfallenden Filtrate wurden gesammelt, und das darin enthaltene Xylan nach den Angaben von E. Schmidt [14] isoliert.

Die Lösung wurde zu diesem Zweck mit dem doppelten Volumen gew. Alkohol versetzt, 24 Std. stehen gelassen und dann das Xylan (zunächst ohne Benutzung des Vacuums) abfiltriert und mit gew. Alkohol bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen. Dann wurde das Xylan in eine Porzellanschale gebracht, und mit Eisessig bis zur sauren Reaktion gegen Lackmus versetzt. Nach etwa 12 Std. wurde in eine Soxlethhülse filtriert, und über Nacht in einem Becherglas mit gew. Alkohol aufbewahrt (wodurch die Hauptmenge der Essigsäure entfernt wird). Dann wurde 10 Std. mit Alkohol und mehrere Stunden mit Aether extrahiert. Das Xylan wurde im Vacuum über Phosphorpentoxyd und Aetzkali getrocknet. Erhalten ungefähr 1 g Xylan.

Der Aschegehalt betrug 5,29 %. Das Präparat wurde daraufhin 72 Std. dialysiert, wodurch der Aschegehalt auf 2,04 % herunterging.

Elementaranalyse:

E 35,03 mg; CO_2 57,45 mg; H_2O 20,4 mg; 44,74 % C; 6,47 % H;
auf aschefreie Substanz bez.
ber.: 45,43 % C; 6,10 % H;

Ein Teil des Xylans wurde nach Angaben von E. P. Clark [15] hydrolysiert.

0,6432 g Xylan wurden mit 1 g 75%ig. Schwefelsäure 24 Std. in der Kälte behandelt. Dann wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt, und 2½ Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze

[14] Cell. Ch. 1930, S. 66; u. Cell. Ch. 1929, S. 132.
[15] J. of biol. Ch. 51, 1 (1922).

wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert, das Filtrat mit A-Kohle geklärt und im Vacuum konzentriert. Die Lösung wurde im 100 ccm Meßkolben aufgefüllt, und der Gehalt an Xylose durch Drehung und Titration nach Bertrand bestimmt.

Bei der Titration von je 10 ccm wurden verbraucht:

16,83 ccm n/10 $KMnO_4$,
17,14 ccm n/10 $KMnO_4$,

Mittel: 16,98 ccm n/10 $KMnO_4$.

Das sind $\frac{16{,}98 \times 6{,}357}{1000} = 0{,}1097$ g Kupfer.

In 10 ccm sind somit enthalten 57,0 mg Xylose[16]. Die Drehung im 2-dzm-Rohr ergab: 0,23°.

In 10 ccm sind somit $\frac{0{,}23 \times 10}{2 \times 18{,}84} = 61{,}0$ mg Xylose.

4. Leicht lösliches Xylan.

a) Herstellung verschiedener l. l. Xylane.

30 g Rotbuchenskelettsubstanz wurden mit 4 Ltr. 0,2%ig. Natronlauge 24 Std. behandelt. Der Rückstand wurde abfiltriert, die Lösung mit verd. Salzsäure genau neutralisiert und im Vacuum auf ungefähr 250 ccm eingedampft. (Badtemperatur 45°). Die Lösung, die die gesamten Neutralsalze enthält, wurde der Elektrodialyse[17] unterworfen, und dadurch die gesamten anorganischen Bestandteile entfernt. Die so gereinigte Lösung wurde dann mit dem doppelten Volumen gew. Alkohol gefällt, 24 Std. stehen gelassen, das ausgeschiedene Xylan abzentrifugiert, mit gew. Alkohol und Aether gut ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.. Nach Zerreiben im Porzellanmörser rein weißes Pulver. Erhalten ungef. 3,0 g l. l. Xylan.

In gleicher Weise wurden noch folgende l. l. Xylane dargestellt:

Aus 100 g Skelettsubstanz aus den Schalen von Sauerkirschen (Ernte 1935) erhalten ungef. 10,5 g l. l. Xylan. Aussehen rein weiß.

Aus 35 g Skelettsubstanz aus den Schalen von rheinischen Walnüssen (Ernte 1933) erhalten ungef. 3,8 g l. l. Xylan. Aussehen schwach grau.

Aus 150 g Skelettsubstanz aus den Schalen von schlesischen Pflaumen (Ernte 1932) erhalten ungef. 17 g l. l. Xylan. Aussehen rein weiß.

Die l. l. Xylane enthalten ungef. 0,3 % Asche.

[16] Die Werte sind Tabellen aus Abderhaldens Handbuch entnommen.
[17] Apparatur und Methode beschrieben in der Dissertation R. Bauer.

b) Analytische Untersuchung.

Die angefallenen Xylane wurden auf Pentosangehalt nach Jäger und Unger mit Barbitursäure und auf Uronsäuregehalt nach einer weiter unten beschriebenen und hierfür neu ausgearbeiteten Methode untersucht.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Pentosanbestimmung

l. l. Xylan aus Rotbuche				l. l. Xylan aus Sauerkirschen			
Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan
0,1272	0,1393	0,1025	80,58	0,1635	0,1888	0,1390	85,02
0,3235	0,3472	0,2556	79,01	0,1551	0,1774	0,1306	84,20

Pentosanbestimmung

l. l. Xylan aus Walnüssen				l. l. Xylan aus Pflaumenschalen			
Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan	Einwage	Niederschlag	g Xylan	% Xylan
0,1472	0,1659	0,1221	83,00	0,1112	0,1128	0,0830	74,64
0,1671	0,1867	0,1374	82,25	0,0896	0,0906	0,0667	74,43

Uronsäurebestimmung

l. l. Xylan aus Rotbuche				l. l. Xylan aus Sauerkirschen			
Einwage	ccm CO_2	g Lakt.	% Lakt.	Einwage	ccm CO_2	g Lakt.	% Lakt.
0,2036	6,03	0,0474	23,3	0,1767	5,28	0,0415	23,5
0,1184	3,42	0,0269	22,7	0,1322	3,91	0,0306	23,2

Uronsäurebestimmung

l. l. Xylan aus Walnüssen				l. l. Xylan aus Pflaumenschalen			
Einwage	ccm CO_2	g Lakt.	% Lakt.	Einwage	ccm CO_2	g Lakt.	% Lakt.
0,1509	3,98	0,0313	20,7	0,0903	2,87	0,0225	24,9
0,1683	4,64	0,0365	21,6	0,1262	4,11	0,0323	25,5

c) Untersuchung auf Einheitlichkeit.

2 g l. l. Xylan aus Kirschkernskelettsubstanz wurden in 100 ccm 6%ig. Natronlauge gelöst und mit 60 ccm Fehling-Lösung versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, abgepreßt und mit verd. Salzsäure zerlegt. Die so erhaltene Lösung wurde dann durch Elektrodialyse von anorganischen Salzen befreit. Es ist notwendig, die Lösung 2—3mal mit Salzsäure schwach anzusäuern, um das gesamte Kupfer zu entfernen. Die Lösung wurde anschließend mit dem doppelten Volumen gew. Alkohol gefällt und das ausgefallene Xylan wie schon beschrieben behandelt.

Pentosanbestimmung:

E_1 0,1449 g; Niederschlag 0,1698 g; Xylan 0,1250 g = 86,26 %;

E_2 0,1356 g; Niederschlag 0,1613 g; Xylan 0,1187 g = 87,54 %;

Uronsäurebestimmung:

E_1 0,1539 g; CO_2 4,09 ccm; 32,10 mg Lakton = 20,9 %;

E_2 0,1603 g; CO_2 4,42 ccm; 34,70 mg Lakton = 21,6 %;

Bestimmung der spez. Drehung in 2%ig. Natronlauge.

In einen 25 ccm Meßkolben wurde ungefähr 250 mg des l. l. Xylans eingewogen und mit einer Pipette 10 ccm Wasser zugegeben. Nach einigen Stunden war das Xylan vollständig verquollen. Dann wurde mit 3,4%ig. Natronlauge aufgefüllt. Die Lösung war somit 2,04%ig. Nach einigen Stunden war das Xylan klar in Lösung gegangen. Von geringen Trübungen wurde abfiltriert und die Lösung in einem Wassermantelrohr, das durch Wasser von genau 20° durchströmt wurde, polarisiert.

Die Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

		c	$\alpha_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{20°}$
l. l. Xylan	Buche	1,042	— 1,14	— 54,7
l. l. Xylan	Walnuß	1,050	— 1,31	— 62,4
l. l. Xylan	Pflaume	1,003	— 1,29	— 64,3
l. l. Xylan	Kirsche	1,075	— 1,42	— 66,1
l. l. Xylan	Kirsche umgefällt	1,000	— 1,60	— 80,0

d) Spaltung mit methanolischer Salzsäure.

9,2 g l. l. Xylan aus Pflaumenschalen wurden mit 150 ccm 3%iger abs. methanolischer Salzsäure übergossen und bei 60° aufbewahrt. Nach 96 Std. zeigte die Reaktionslösung im 0,5 dcm-Rohr eine Drehung von 3,17°, nach weiteren 48 Std. 3,10°. Darauf wurde die Salzsäure mit überschüssigem Silbercarbonat entfernt, der Methylalkohol im Vacuum abgedampft, und mit 100 ccm Wasser aufgenommen. Hierzu wurden 250 ccm kalt gesättigte Barytlösung ge-

geben, und 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, das ausgeschiedene Bariumcarbonat abfiltriert und die Lösung im Vacuum auf 50 ccm eingedampft. Dann wurde mit A-Kohle erwärmt und die Lösung geklärt. Das Filtrat wurde im Vacuum auf ungefähr 20 ccm eingedampft und diese Lösung mit 150 gew. Alkohol versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag (1-Methyl-uronsaures-Barium) abfiltriert (Filtrat 1), mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Erhalten ungefähr 1 g.

Die Analyse des Salzes ergab:

E 59,7 mg; $BaSO_4$ 24,95 mg; Ba 24,60 %;

E 31,13 mg; 5,93 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 9,84 % CH_3O;

ber.: $(C_6H_8O_6 \cdot OCH_3)_2Ba$ (551,5) Ba 24,90 %; CH_3O 11,24 %;

Das Salz reduziert Fehling-Lösung nicht. Erwärmt man 10 Min. im siedenden Wasserbad mit 5%ig. Salzsäure, dann ist Reduktion vorhanden.

Die spez. Drehung ergab:

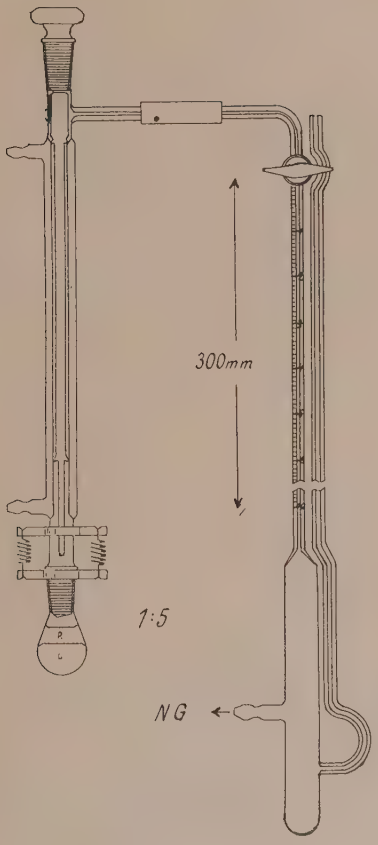
$$c = 1{,}239;\ l = 2;\ \alpha = +1{,}19^0;\ [\alpha]_D^{19^0} = +48{,}1^0.$$

500 mg dieses Salzes wurden mit 50 ccm 2,6%ig. Schwefelsäure 96 Stunden bei 60° belassen. Dann wurde die Lösung abgekühlt und mit Barytlösung versetzt, sodaß die Lösung noch schwach sauer war. Darauf wurde mit Bariumcarbonat versetzt, 10 Min. auf dem Wasserbade schwach erwärmt, (ungef. 55°) und der Niederschlag abfiltriert. Die Lösung, die jetzt das Bariumsalz der Uronsäure enthält, wurde im Vacuum auf 50 ccm konzentriert und mit n/10 Schwefelsäure das Barium ausgefällt, sodaß eine ganz geringe Menge Barium in der Lösung verblieb. Vom Bariumsulfat wurde abfiltriert, die Lösung im Vacuum bei höchstens 30° Badtemperatur auf 10 ccm eingedampft (die Lösung reagiert gegen Kongo sauer) und mit 90 ccm gew. Alkohol versetzt. Hierbei scheiden sich einige Flocken ab (Bariumsalz der Uronsäure), von denen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde im Vacuum erneut auf ungefähr 5 ccm eingedampft.

Von dieser Uronsäure wurde versucht nach der von Ehrlich und Rehorst[18] für die Glukuronsäure angegebenen Vorschrift ein Brucinsalz darzustellen.

Auf diese Weise wurde nur ein nicht kristallisierender, glasig erstarrender Syrup erhalten. Der Syrup wurde daher in 10 ccm gew. Alkohol gelöst, und die Lösung mit 90 ccm Aether gefällt. Die Fällung wurde abfiltriert, mit Aether gewaschen und im Vacuum

[18] B **62**, 633 (1929).


300mm
1:5
NG

über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Einen scharfen Schmelzpunkt zeigte die Substanz nicht.

Ihre Analyse ergab:

E 33,63 mg; 7,10 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 10,91 % CH_3O;

E 30,42 mg; 60,67 mg CO_2; 18,4 mg H_2O; 54,39 % C; 6,77 % H;

ber.: $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_{10}O_7 \cdot 3H_2O$ (642,3); 54,15 % C; 6,59 % H; 9,65 % CH_3O;

Spez. Drehung: c = 4,065; l = 1; $\alpha_D^{19^0} = + 0{,}50^0$; $[\alpha]_D^{19^0} = + 12{,}3^0$;

die Substanz zeigte keine Mutarotation.

Das vorstehend erhaltene Filtrat 1 wurde eingedampft. Es wurden 6,6 g Rückstand (Syrup) erhalten. Der Syrup wurde mit Essigester extrahiert, die Essigesterextraktionen eingedampft und der Kristallisation überlassen. Erhalten ungef. 3 g Methylxylosid. Das Produkt zeigte keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Es wurde daher nach den Angaben von E. Fischer [19] aus Essigester umkristallisiert. Auf diese Weise konnte reines β-Methyl-Xylosid erhalten werden. Fp. 155°; angegeb.: 155°—156°;

Spez. Drehung: c = 4,065; $\alpha_D^{19^0} = - 1{,}62^0$; $[\alpha]_D^{19^0} = - 65{,}5^0$;

angegeb.: 65,9°;

Analyse:

E 29,92 mg; 48,10 mg CO_2; 18,6 mg H_2O; 43,85 % C; 6,96 % H;

E 31,50 mg; 11,36 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 18,65 % CH_3O;

ber.: $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$; · C 43,87 %; H 7,37 %; OCH_3 18,89 %.

Teil B.

Uronsäurebestimmungsmethode.

Beschreibung der Apparatur.

Die verwandte Apparatur ist nebenstehend abgebildet. Sie besteht aus 2 Teilen. Einem Schliffkühler mit Normalschliffen, der seitlich ein angesetztes Kapillarrohr ∅ 1,5 mm trägt, und der Meßbürette (1/10 ccm geteilt, Ringteilung), deren Ansatzrohr gleichfalls Kapillarrohr ∅ 1,5 mm ist. Beide Teile sind durch Vacuumschlauch verbunden. In dem Kühler ist ein allseitig geschlossener Glashohlkörper eingesetzt, der die Aufgabe hat, das schädliche Volumen der Apparatur zu vermindern. Der Körper verengt sich im unteren Teil des Kühlers (siehe Zeichnung). Der zwischen Kühlrohrwand und

[19] B 28, (1895) 1137.

Hohlkörper bestehende Abstand muß in diesem Teil des Kühlers, in dem die Kondensation des Wasserdampfes stattfindet, so groß gemacht werden, daß das sich kondensierende Wasser durch Kapillarwirkung nicht festgehalten wird und zurücktropft. Weitere Einzelheiten sind der Zeichnung zu entnehmen. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber.

Herstellung der Zersetzungsflüssigkeit.

2700 g Zinkchlorid (ungef. 20 Mol) wurden in 1000 ccm Wasser aufgelöst, und die Lösung im Vacuum zum Sieden erhitzt, um sie möglichst gasfrei zu machen. Dann wurde sie unter einer Schicht flüssigem Paraffin aufbewahrt.

Die Bestimmung wurde in folgender Weise vorgenommen.

In den Kolben wird die Substanz, entsprechend 25—50 mg Lakton eingewogen. Man bringt in den Kolben eine Glasperle und 2 Platintetraeder (um Siedeverzug zu verhindern) und fügt 10 ccm Zersetzungsflüssigkeit hinzu. In einem Schälchen schmilzt man ungef. 1/2 g Paraffin (zweckmäßig bringt man das Paraffin in Stangenform und verwendet stets gleich lange Stücke), und gießt das geschmolzene Paraffin vorsichtig auf die Flüssigkeitsoberfläche, sodaß diese vollständig bedeckt ist, und läßt das Paraffin erstarren. Dann verbindet man den Kolben mit dem Kühler, wobei man den Schliff am besten mit flüssigem Paraffin schmiert und läßt den Apparat genau 1 Std. temperieren. (Nach Möglichkeit in einem Zimmer, dessen Temperatur über längere Zeiten konstant bleibt). Nach 1 Std. ließt man den Stand des Quecksilbermeniskus ab, beobachtet Druck und Temperatur und bringt mit einem gut zu regelnden Mikrobrenner die Flüssigkeit zum schwachen Sieden. Das Niveaugefäß verändert man stets so, daß in der Apparatur weder Über- noch Unterdruck herrscht. Man erhält 4 Stunden im Sieden. Dann unterbricht man, läßt etwas abkühlen und setzt unter den Kolben ein Becherglas mit kaltem Wasser, bis das Paraffin zu einer die Flüssigkeitsoberfläche abschließenden Schicht erstarrt ist. Sollte das Paraffin etwas nach oben gestiegen sein, dann bringt man es durch vorsichtiges Klopfen am Kolbenhals auf die Oberfläche zurück. Feste Zersetzungsprodukte, die in den Kolbenhals gestiegen sind und dort festhängen, stören nicht. Man läßt dann wieder genau 1 Std. temperieren und ließt wie vorher ab. Die Volumenzunahme ist die erhaltene Menge CO_2. Sollte sich Druck und Temperatur geändert haben, dann nimmt zur Berechnung auf Normalvolumen das Mittel aus den abgelesenen Werten vor und nach der Bestimmung.

Nach dieser Vorschrift wurden mit der angegebenen Apparatur von folgenden Substanzen Testanalysen ausgeführt. Alle Analysen wurden auf Uronsäurelakton berechnet und mit den theoretischen Daten verglichen.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Substanz:	Einwaage in mg:	CO_2 gefunden ccm	(0°, 760 mm)	CO_2 ber. ccm (0°, 760 mm)	Differenz in ccm:	CO_2 gef. nach Korrektur:
α-*d*-Galakturonsäure	62.5	6.76 (12°, 756 mm)	6.34 = 19.84%	6.61 (20.75%)	—0.27	6.64 = 20.82%
$C_6H_{10}O_7 + 1\,H_2O$ (212)	66.2	7.11 (12°, 756.5 mm)	6.67 = 19.74%	6.99 (20.75%)	—0.32	6.97 = 20.63%
	65.3[1])	7.21 (18°, 746 mm)	6.47 = 19.45%	6.89 (20.75%)	—0.41	6.78 = 20.35%
Mono-Kaliumsalz	135.1	7.10 (14°, 748 mm)	6.52 = 9.46%	6.76 (9.81%)	—0.25	6.82 = 9.89%
der Glycyrrhizinsäure	141.1	7.35 (14°, 758 mm)	6.84 = 9.50%	7.03 (9.81%)	—0.17	7.14 = 9.92%
$C_{42}H_{61}O_{16}K + 2\,H_2O$	128.6	6.77 (15°, 746 mm)	6.17 = 9.40%	6.43 (9.81%)	—0.26	6.47 = 9.90%
(896.6)	130.3	6.93 (15°, 744 mm)	6.31 = 9.49%	6.62 (9.81%)	—0.31	6.61 = 9.94%
	140.8	7.52 (15°, 750 mm)	6.89 = 9.51%	7.16 (9.81%)	—0.27	7.19 = 10.01%
Mono-Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure $C_{42}H_{65}O_{16}N$ (839.5)	128.4	7.10 (14°, 742 mm)	6.47 = 9.88%	6.85 (10.48%)	—0.38	6.77 = 10.33%

[1]) Versuchsdauer: 10 Stdn.

Mittelwert: —0.30.

Teil C.

Versuche zur Gewinnung von Glukuronsäure für Vergleichszwecke!

1. Darstellung des 1-Methyl-diuronsäure-dimethylesters und der freien 1-Methyl-diuronsäure.

18 g Monoammonsalz der Glycyrrhetinsäure[21] wurden mit 180 ccm 3,5%ig. abs. methanolischer Salzsäure bei 35° stehen gelassen. Nach 4 Tagen war die gesamte Flüssigkeit von ausgefallenem Glycyrrhetinsäuremethylester erfüllt. Die ausgeschiedenen Kristalle (4,5 g) wurden rasch abgesaugt, und die Lösung erneut bei 35° abgestellt. Nach 6 Tagen wurde die Lösung im dcm-Rohr polarisiert,

$\alpha = 5{,}68°$; nach weiteren 4 Tagen betrug die Drehung

$\alpha = 5{,}35°$.

Darauf wurde die Lösung mit überschüssigem Silbercarbonat behandelt (2 Std.), abfiltriert, das Filtrat auf ungef. 50 ccm im Vacuum eingedampft und mit 400 ccm Wasser versetzt. Hierbei schied sich der in der Lösung enthaltene Glycyrrhetinsaure-Methylester in amorpher Form aus. Die Lösung wurde gut umgeschüttelt und einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde vom ausgeschiedenen Glycyrrhetinsäuremethylester (2,2 g) abfiltriert und das Filtrat unter Verwendung eines Schaumbrechers im Vacuum auf 30 ccm eingedampft. Beim Eindampfen noch etwa auftretende flockige Niederschläge filtriert man zweckmäßig ab und klärt die Lösung gleichzeitig mit A-Kohle. Dann wurde die Lösung mit Methanol versetzt und im Vacuum eingedampft. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt, bis das Wasser entfernt war. Beim letzten Male wurde im Vacuum zur Trockne gebracht (Badtemperatur 50°).

Es wurde ein schaumiger schellackartiger Körper erhalten (ungef. 5 gr.). Dieser wurde mit 50 ccm 3%ig. abs. methanolischer Salzsäure erneut bei 35° behandelt. Die Drehung betrug zu Beginn im 2 dcm-Rohr 2,15°; nach 2 Tagen 2,30°, nach 10 Tagen 2,84°.

---

[21] Unveröffentlichte Diplomarbeit Klein, T. H. Breslau, 1935.

Darauf wurde mit überschüssigem Silbercarbonat entchlort, die Lösung mit A-Kohle geklärt und im Vacuum zum dünnen Syrup eingedampft. Zu diesem Syrup wurde abs. Aether zugetropft, sodaß eine Fällung grade vermieden wurde. Die Lösung wurde dann in einen Exsikkator über Chlorcalzium gestellt. Nach 3 Tagen war die Lösung eingedunstet und undeutlich kristallin erstarrt. Mit Methanol wurde angerieben, abgesaugt und mit Methanol und Aether nachgewaschen.

Erhalten 1,3 g grau gefärbte Kristalle (1-Methyl-diuronsäure-dimethylester). Dieselben wurden in wenig Methanol (ungef. 10 ccm) gelöst mit A-Kohle geklärt und mit Aether versetzt. Die Lösung wurde in den Eisschrank gestellt. Die Substanz kristallisierte bald in sehr feinen Nadeln aus. Erhalten ungef. 0,6 g weiße Nädelchen. Fp. 222°. Es wurde noch einmal aus Methanol allein umkristallisiert. Erhalten 0,3 g feine rein weiße Nadeln. Fp. 223°. Die Mutterlauge wurde wieder im Vacuum eingedampft. Der hierbei anfallende Syrup (ungef. 3 g) war nicht mehr zur Kristallisation zu bringen.

Um weitere Mengen von 1-Methyl-diuronsäure-dimethylester zu gewinnen, wurden in gleicher Weise 40 g glycyrrhetinsaures Ammonium behandelt mit dem Unterschied, daß die Reaktionslösung bereits nach 4 Tagen aufgearbeitet wurde.

Hierbei wurden erhalten:

Glycyrrhetinsäuremethylester krist.	10,3 g
Glycyrrhetinsäuremethylester amorph.	5,1 g,

und 16,8 g Syrup, der erneut 3 Tage mit methanolischer Salzsäure behandelt wurde. Nach Aufarbeiten wurde erhalten 3,1 g krist. 1-Methyl-diuronsäure-dimethylester und 10,5 g nicht kristallisierender Syrup.

Der 1-Methyl-diuronsäure-dimethylester zeigte folgende Eigenschaften:

Leicht löslich in Methanol, gew. Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aceton, unlösl. in Aether. Die Substanz kann aus Methanol allein oder unter Zusatz von Aether umkristallisiert werden. Liegt sie erst einmal in reiner Form vor, dann ist sie aus den Lösungen in wenigen Stunden auskristallisiert. Sie reagiert neutral auf Lackmus. Fehling-Lösung wird nicht reduziert. Behandelt man zunächst ungef. ½ Std. mt 6%ig. Salzsäure auf dem Wasserbad, dann tritt Reduktion ein. Schmelzpunkt 223° unkorrig.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum bei 78° getrocknet.

Spez. Drehung: $c = 1{,}830; l = 2; \alpha_D^{19^\circ} = +\ 0{,}97^\circ; [\alpha]_D^{19^\circ} = +\ 26{,}5;$

Diese Substanz zeigte keine Mutarotation.

E 30,14 mg; 48,56 mg CO_2; 16,4 mg H_2O; 43,95 % C; 6,09 % H;
E 35,52 mg; 14,81 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 23,38 % CH_3O;
E 0,1107 g; 0,1886 g AgJ; 22,51 % CH_3O;
ber.: $(CH_3O \cdot C_5H_7O_3 \cdot COOCH_3)O \cdot C_5H_8O_4COOCH_3$; (412,2);
43,67 % C; 5,87 % H; 22,56 % CH_3O;

Bei 12stündigem Stehen mit überschüssiger — Natronlauge verbrauchten 1 g des Diesters gegen Phenolphtalein zur Neutralisation 50,9 ccm; ber.: 48,6 ccm.

Eine Molgewichtsbestimmung ergab:
E 1,176 g; 20 ccm Wasser; $\triangle = 0{,}282^0$;
M = 387 gefunden, 412,2 berechnet.

Verseifung mit Barythydrat zur 1-Methyl-diuronsäure.

1,5 g 1-Methyl-diuronsäure-dimethylester wurden mit 150 ccm kalt gesättigtem Barytwasser 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nach dieser Zeit mit Kohlensäure gesättigt und vom Bariumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde mit n/2 Schwefelsäure versetzt, sodaß noch eine geringe Menge Barium darin enthalten war. Nach Abfiltrieren wurde die Lösung im Vacuum (Badtemperatur 30°) auf 20 ccm eingedampft, mit gew. (80 ccm) versetzt, und mit A-Kohle geklärt. Das Filtrat wurde erneut im Vacuum eingedampft (10 ccm) mit gew. Alkohol versetzt und erneut stark eingedampft. Der erhaltene dünne Syrup wurde im Exsikkator über Chlorkalzium aufbewahrt, wo er glasig erstarrte (0,5 g). Der Syrup reagiert gegen Kongo schwach sauer.

Da eine Kristallisation nicht zu erreichen war, wurde das Brucinsalz dargestellt.

Der Syrup wurde in 15 ccm Wasser gelöst und hierzu 1,3 g Brucin gegeben, und die Lösung ½ Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Vom ungelösten wurde abfiltriert, Das Filtrat auf ungef. 30 ccm im Vacuum eingeengt und mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierte das Brucinsalz in großen flachen Tafeln aus. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser-Aceton nachgewaschen (1 : 1) und zweimal aus Wasser unter Zusatz von Aceton umkristallisiert. Erhalten 1,3 g. Die Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Sie färbt sich bei 200° gelb und schmilzt bei 206° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Phosphorpentoxyd bei 78° getrocknet.
Hierbei verloren 0,4818 g Subst. 0,0348 g Wasser = 7,22 %.
Dies würde einem Wassergehalt von 5 H_2O entsprechen.
Ber.: $C_{12}H_{17}O_{12} \cdot OCH_3 \cdot 2\ C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot 5\ H_2O$ (1262,6);
ber.: 7,13 % Wasser.

Spez. Drehung: c = 1,233; $\alpha_D^{20^0} = -0{,}57^0$; $[\alpha]_D^{20^0} = -15{,}0^0$; l = 2;

E 30,22 mg; CO_2 65,79 mg; H_2O 16,5 mg; 59,39 % C; 6,11 % H;

E 32,15 mg; 8,48 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 13,66 % CH_3O;

ber.: $C_{12}H_{17}O_{12} \cdot OCH_3 \cdot 2\ C_{23}H_{26}N_2O_4$; (1152,5)

60,38 % C; 6,19 % H; 13,22 % CH_3O;

2. Darstellung der monomeren Uronsäure.

Die bei der Darstellung des 1-Methyl-diuronsäure-dimethylesters erhaltenen nicht kristallisierenden Syrupe wurden vereinigt. 10 g wurden hiervon mit 200 ccm 2%ig. Schwefelsäure bei 60° 9 Tage gespalten. Die Lösung färbte sich mit der Zeit dunkel. Dann wurde mit Barytlösung nahezu vollständig neutralisiert. Zu der nur noch sehr schwach sauren Lösung wurde Bariumcarbonat zugegeben und erwärmt. Hierdurch wurde der Rest neutralisiert. Vom Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung mit A-Kohle geklärt und im Vacuum auf ungefähr 80 ccm eingedampft. Erhalten wurde eine strohgelbe Lösung. Die Lösung wurde mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Erhalten 10 g Bariumsalz der Uronsäure. Lichtgelbes, leichtes Pulver. Das Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit A-Kohle erwärmt und erneut mit Alkohol gefällt. Weißes Pulver.

Analytische Daten:

E 0,1246 g; o,0546 g $BaSO_4$; 25,79 % Ba;

ber.: $C_{12}H_{18}O_{14}Ba$ (523,5); Ba 26,25 %;

Spez. Drehung: c = 2,730; l = 1; $\alpha_D^{19^0} = -0{,}14^0$; $[\alpha]_D^{19^0} = -5{,}2^0$;

9,0 g des Bariumsalzes wurden in Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit n/2 Schwefelsäure ausgetüpfelt. Das Filtrat, das zweckmäßig noch eine Spur Barium enthält, wurde im Vacuum (Badtemperatur 30°) zum dünnen Syrup eingeengt, mit gew. Alkohol versetzt, von ausgeschiedenen Flocken abfiltriert und erneut im Vacuum zum Syrup eingedampft. Der Syrup wurde mit gew. Alkohol angerieben und im Exsikkator über Calziumchlorid aufbewahrt. Hierbei erstarrte er allmählich ohne zu kristallisieren. Erhalten ungef. 6,0 g. Der Syrup reagiert auf Kongo sauer. Fehling-Lösung wird reduziert.

Da eine Kristallisation nicht zu erreichen war, wurde das Brucinsalz dargestellt.

1 g Syrup wurde in 30 ccm Wasser gelöst, 2 g Brucin zugegeben und ½ Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde stehen ge-

lassen, vom überschüssigen Brucin abfiltriert, und die Lösung im Vacuum auf 15 ccm eingedampft. Zu dieser Lösung wurde Aceton bis zur beginnenden Trübung (etwa das doppelte Volumen) zugegeben. Nach einigen Stunden war das Brucinsalz in flachen Tafeln auskristallisiert. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Aceton-Wasser (1 : 1) gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Aceton umkristallisiert. Erhalten 1,2 g rein weißes Salz. Die Substanz bräunt sich bei 170° und schmilzt unter Zersetzung bei 182°. Im Vacuum bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet verloren 0,3777 g Substanz 0,0264 g Wasser = 6,99 %.

Das würde einem Wassergehalt von $2^1/_2$ H_2O entsprechen:
ber.: $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_{10}O_7 \cdot 2^1/_2\ H_2O$ (633,3); 7,11 % H_2O.

Analytische Daten:

Spez. Drehung: c = 2,504; l = 2; $\alpha_D^{19^0} = -1{,}35^0$; $[\alpha]_D^{19^0} = -26{,}9^0$;
E 31,31 mg; 67,48 mg CO_2; 16,6 mg H_2O; 58,79 % C; 5,93 % H;
E 31,65 mg; 6,26 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$; 10,22 % CH_3O;
ber.: $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_{10}O_7$ (588,3); 59,15 % C; 6,17 % H;
10,54 % CH_3O.

Zusammenfassung.

1. Die morphologische Untersuchung der Samenschalen zeigt einen einheitlichen Aufbau aus gleichmäßig hochverholzten Zellen.

2. Die analytische Untersuchung der Samenschalen ergibt ein günstiges Mengenverhältnis der Cellulose und der Begleitstoffe.

3. In den Samenschalen von Pflaumen und Kirschen steht das s. l. Xylan zur Cellulose im ganzzahligen Molverhältnis von 1 : 2 bezw. 1 : 3.

4. Isoliertes l. l. Xylan besteht aus ungefähr 80 % Xylan und 20 % Uronsäurelakton.
Die Spaltung mit methanolischer Salzsäure liefert Uronsäure in Substanz.

5. Ein Semi-Mikroverfahren zur Uronsäurebestimmung wird angegeben.

6. Die Spaltung des Monoammonsalzes der Glycyrrhizinsäure mit methanolischer Salzsäure liefert ein bisher nicht bekanntes Disaccharid aus 2 Mol Uronsäure.

Lebenslauf.

Ich, Johannes Pfirschke, wurde am 27. Juni 1911 in Breslau geboren als Sohn des techn. Reichsbahninspektors Paul Pfirschke und seiner Ehefrau Agnes, geb. Hoffmann. Ostern 1917 trat ich in die Volksschule ein, die ich bis Ostern 1921 besuchte. Von Ostern 1921 ab war ich Schüler des Staatl. St. Matthias-Gymnasiums in Breslau, das ich nach neunjährigem Besuch Ostern 1930 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Dann wandte ich mich an der Technischen Hochschule zu Breslau dem Studium der Chemie zu. Im WS. 1932 bestand ich die Diplom-Vorprüfung mit der Gesamtnote „Sehr gut", im WS. 1934 die Diplom-Hauptprüfung mit der Gesamtnote „Mit Auszeichnung". Seit dieser Zeit arbeite ich im Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. phil. habil. W. Voss an meiner Dr.-Arbeit.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. phil. habil. W. Voss im organischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau durchgeführt.

Für die vielseitigen Anregungen und die gewährte Unterstützung möchte ich hiermit Herrn Dr. phil. habil. W. Voss meinen besonderen Dank aussprechen.